

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XI

ВЫП. I (39)

Июнь 1974 г.

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XI

ВЫП. I (39)

Июнь 1974 г.

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

Ю. Халдна, В. Пальм (отв. редактор),
А. Талвик

Начиная с № I(39) том XI „Реакционная способность органических соединений“ издается параллельно на двух языках, – русском и английском.

Рекомендуемые сокращения при цитировании:
„Реакц. способн. орган. соедин.“ и „Organ React.“ для русского и английского изданий соответственно.

Редакционная коллегия

СОДЕРЖАНИЕ

В.П. Черных, В.И. Макурина, В.И. Гридасов, П.А. Петлянин, Амиды и гидразиды щавелевой кислоты. XXXI. Константы ионизации некоторых производных аренсульфамидов в смешанном растворе диоксан-вода.....	7
В.П. Черных, В.И. Макурина, П.А. Петлянин, Амиды и гидразиды щавелевой кислоты. XXXII. Константы ионизации бисаренсульфогидразидов щавелевой кислоты.....	13
Р.В. Визгер, И.М. Тучапский, Ю.Г. Скрыпник, Кинетика гидролиза замещенных бензилсульфохлоридов.....	19
А.М. Кулиев, М. А. Аллахвердиев, Е.Я. Борисова, В.М. Фарзалиев, Е.М. Черкасова, Основность бензоатов некоторых I-амино-3-алкокси-(акилтио)-2-пропанолов...	27
А.Г. Сидякин, О.М. Полумбрик, Г.Ф. Дворко, Э.А. Пономарева, Эффект среды и заместителя в реакции окисления трифенилвердазидов тетранитрометаном.....	31
Т.И. Петренко, И.П. Купчик, Т.Ф. Карпенко, И.В. Смирнов-Замков, Кинетика реакций орто- и пара-замещенных бензиламинов с электрофильными агентами.....	39
В.А. Игнатов, Р.А. Акчурин, Н.М. Ромм, Кинетика взаимодействия бензтиазолил-2-сульфениламида с альдегидами.....	49
С. Вайрлайд, А. Туулметс, Влияние растворителя на реакцию Гриньяра. XI. Анизол.....	61
С. Вайралайд, С. Куррикофф, А. Туулметс, Влияние растворителя на реакцию Гриньяра XII. Реакция дифенилмагния с бензофеноном.....	69

А. Ту ул м е т с, Влияние растворителя на реакцию Гриньяра XIII. Количественное описание эффектов среды.....	79
И.А. К о п п е л ь, М.М. К а р е л ь с о н, В.А. П а л ь м, Единая шкала индукционных постоянных σ^* для электронейтральных и заряженных заместителей ⁺	99
И.А. К о п п е л ь, А.И. П а ю, Параметры общей основности растворителей.....	121
И.А. К о п п е л ь, А.И. П а ю, Расширенная шкала параметров электрофильности растворителей.....	139
А.О. К ы р г е с а а р, В.А. П а л ь м, Кинетика и механизм взаимодействия HCl с метанолом, этанолом и пропанолом и кондуктометрия соответствующих растворов.....	145
Б.И. И с т о м и н, Применение ППЛ к стандартным термодинамическим характеристикам органических соединений I4. Энтальпии образования свободных радикалов $R^1R^2R^3C^\bullet$, $R^1R^2N^\bullet$, R^1O^\bullet и R^1OO^\bullet	157
Б.И. И с т о м и н, Верификация экспериментальных оценок энергий гомологической диссоциации связей.....	171
Н.А. С а х о р о в а, Б.И. С т е п а н о в, Основность некоторых фенолов и нафтолов.....	191
В.С. Ш к л я е в, Ю.М. Ч у п и н а, Реакционная способность соединений с диарилметильной группой ХУ. Константы ионизации $N=(\beta=\text{оксиэтил})$ - и $N(\beta=\text{арил-оксиэтил})$ амидов диарилгликолевых кислот.....	197
Н.Т. М а л е е в а, В.А. С а в ё л о в а, И.В. Ш п а н ь к о, Л.М. Л и т в и н е н к о, Взаимное влияние эффектов структуры и реакции ангидридов арилсульфоновых кислот с ариламинами.....	207
Л.М. Л и т в и н е н к о, Н.Т. М а л е е в а, В.А. С а в ё л о в а, Д.М. Д ь я ч к о в а, Х.Я. Л о п а т и н с к а я, О механизме процесса сульфамидо-	

образования. Кинетический изотопный эффект.....	217
Л.М. Литвиненко, Н.Т. Малеева, В.А. Савёлова, Катализ третичными аминами в реакции сульфамидообразования. Кинетический изотопный эффект.....	227
М.М. Карельсон, В.А. Пальм, Р. Хиоб, Ю.Л. Халдна, Механизм ионизации сильных кислот. Трихлоруксусная, 2,4,6-тринитробензойная и пикриновая кислоты в водной серной кислоте.....	239
Т.Е. Жеско, А.А. Поляков, О соотношении изомерных альдегидов в продуктах гидроформилирования олефинов.....	257
В.А. Пальм, М.М. Карельсон, Новая модель растворов электролитов. (Предварительное сообщение).....	263

АМИДЫ И ГИДРАЗИДЫ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ. XXXI.

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРЕНСУЛЬФАМИДОВ
В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ДИОКСАН-ВОДА

В.П.Черных, В.И.Макурина, В.И.Гридасов, П.А.Петюнин

Харьковский фармацевтический институт
Харьков, СССР

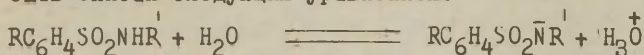
Поступило 20 ноября 1973 г.

Методом потенциометрического титрования в 60% водном диоксане при 25°C определены константы ионизации фенилами́дов аренсульфо́кислот и замещенных амидов вренсульфони́локсиами́новых кислот. Проведена корреляция pK_a изученных соединений с σ -константами Гаммета. Методом ρ - ρ вычислены константы проводимости электронных влияний NH и NHCOSO-групп.

Ранее [1] нами было изучено влияние заместителей на диссоциацию сульфоги́дрази́дной группы в замещенных ами́дах аренсульфо́гидрази́дов щавелевой кислоты, позволившее рассчитать константу проводимости электронных влияний оксамидной группы.

С целью получения информации об электронной проводимости оксамидной группы, а также для исследования влияния заместителей в аренсульфонильной и амидной частях молекулы сульфамида были измерены константы ионизации фенилами́дов аренсульфо́кислот и замещенных амидов аренсульфони́локсиами́новых кислот. Синтез названных соединений осуществлялся по литературным методикам [2, 3]. Индивидуальность синтезированных веществ подтверждалась данными элементарного анализа, ИК и УФ-спектров.

Процесс кислотной диссоциации изученных соединений может быть описан следующим уравнением:



Экспериментальная часть

Фенилами́ды аренсульфо́кислот получены нагреванием аренсульфо́хлоридов с ароматическими аминами в пиридине [2], а замещенные амиды аренсульфони́локсиами́новых кислот — по реакции ацилирования натриевых солей аренсульфа́мидов с эфирами окса́миновых кислот [3].

Свойства и результаты анализов полученных соединений приведены в табл. I и 2.

Константы ионизации определены потенциометрическим титрованием по методике [4] в 60% водном диоксане при 25°C. Найденные константы ионизации являются средними из 2-3 опытов, включающих 7-9 измерений каждый; значения рКа обрабатывали статистически [5], погрешности посчитаны с достоверной вероятностью 0,95.

Обсуждение результатов

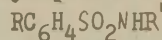
Из табл. 2 видно, что заместители как в аренсульфонильной, так и в амидной частях молекулы сульфамида оказывают существенное влияние на величины констант ионизации. Замена фенильного радикала в сульфамиде (серия А) на фенилоксамоильный (серия Б) приводит к значительному увеличению кислотности соединений ($\Delta \text{pKa} \approx 5$ ед.). Это может быть объяснено различной акцепторной способностью вышеназванных радикалов: оксамоильный остаток по сравнению с фенильным усиливает смещение необобщенной электронной пары с атома азота сульфамидной группы, повышая при этом кислотность соединений.

Для количественной оценки влияния заместителей на диссоциацию соединений по сульфамидной группе было использовано уравнение Гаммета. Параметры корреляционной зависимости рКа изученных соединений с σ -константами Гаммета представлены в табл. 3.

Сравнивая значения реакционных констант серий А ($\rho = -1,862$) и Б ($\rho = -1,374$) можно сделать вывод о том, что заместители с различной акцепторной способностью при амидном азоте оказывают влияние на чувствительность сульфамидной группы к структурным изменениям в аренсульфонильной части молекулы.

Таблица I

Фениламины аренсульфокислот и аренсульфонилоксиамиды

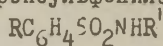


№№ пп	R	R'	Т.пл. °	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
I	m-NH ₂	C ₆ H ₅	124-125 ⁰ [6]	-	-	C ₁₂ H ₁₂ NO ₂ S	-	-
2	p-OCH ₃		95-96	5,38	12,31	C ₁₃ H ₁₃ NO ₃ S	5,32	12,17
3	p-CH ₃		102-103 [7]	-	-	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S	-	-
4	H		109-110 [8]	-	-	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂ S	-	-
5	p-Br		119-120 [2]	-	-	C ₁₂ H ₁₀ BrNO ₂ S	-	-
6	p-NO ₂		138-139 [9]	-	-	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ S	-	-
7	p-NH ₂	COCONHC ₆ H ₅	228-229	13,39	10,16	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₄ S	13,16	10,04
8	p-OCH ₃		216-217	8,41	9,67	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₅ S	8,38	9,59
9	p-CH ₃		218-219	8,89	10,30	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	8,79	10,07
10	H		221-222	9,28	10,69	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	9,21	10,54
11	p-Cl	COCONHC ₆ H ₄ OCCH ₃ -п	245-246	8,54	9,59	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O ₄ S	8,27	9,46
12	p-NO ₂		252-254	12,21	9,36	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₆ S	12,02	9,18
13	H	COCONHC ₆ H ₄ CH ₃ -п	218-220	8,50	9,63	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₅ S	8,38	9,59
14		COCONHC ₆ H ₄ CH ₃ -п	229-230	8,89	10,17	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	8,79	10,07
15		COCONHC ₆ H ₄ Cl-п	269-270	8,35	9,61	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O ₄ S	8,27	9,46
16		COCONHC ₆ H ₄ Br-п	270-271	7,38	8,41	C ₁₄ H ₁₁ BrN ₂ O ₄ S	7,31	8,37
17		COCONHC ₆ H ₄ NO ₂ -п	245-246	12,21	9,31	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₆ S	12,08	9,17

* Соединения №№ 1-7, 9 кристаллизуют из водного этанола, остальные - из водного ДМФА.

Таблица 2

Константы ионизации фениламидов аренсульфооксидов
и аренсульфонилаксамидов



№№ соединения	R	R ^I	pKa* в 60% водн. диоксане
I	m-NH ₂	C ₆ H ₅	10,67
2	p-OCH ₃		10,70
3	p-CH ₃		10,65
4	H		10,36
5	p-Br		9,87
6	p-NO ₂		9,00
7	p-NH ₂	COCONHC ₆ H ₅	5,57
8	p-OCH ₃		4,95
9	p-CH ₃		4,83
10	H		4,56
11	p-Cl		4,23
12	p-NO ₂		3,60
13	H	COCONHC ₆ H ₄ OCH ₃ -п	4,64
14		COCONHC ₆ H ₄ CH ₃ -п	4,61
15		COCONHC ₆ H ₄ Cl-п	4,46
16		COCONHC ₆ H ₄ Br-п	4,45
17		COCONHC ₆ H ₄ NO ₂ -п	3,98

* Средние значения отклонений pKa составляют ±0,01-0,03.

Сопоставление реакционных констант серий В ($\rho = -0,772$) и серии N-замещенных арилбензолсульфамидов ($\rho = -2,876$ [I]) дает возможность оценить электронную проводимость группы NHCOСО, которая может быть найдена с помощью " ρ - ρ " метода [10], согласно которому

$$\Sigma_{NHCOСО} = \frac{\rho}{\rho_{ст}}, \quad \text{где}$$

ρ - константа серии, содержащая оксамидильную группу,
 $\rho_{ст}$ - константа серии N-замещенных арилбензолсульфамидов [I]

Таблица 3

Параметры корреляции зависимости ρ_{Ka} фениламидов
аренсульфоокислот и аренсульфонилоксиамидов от σ -кон-
стант Гаммета

Серия и № соединений, ρ_{Ka} которых взяты для составления уравнения	Корреляционное уравнение	τ^*	S	n
А (I-6)	$\rho_{\text{Ka}} = (10,33 \pm 0,12) - (1,862 \pm 0,040) \cdot \sigma$	0,998	0,13	9
Б (7-12)	$\rho_{\text{Ka}} = (4,58 \pm 0,07) - (1,374 \pm 0,037) \cdot \sigma$	0,996	0,05	8
В (10,13-17)	$\rho_{\text{Ka}} = (4,54 \pm 0,12) - (0,772 \pm 0,041) \cdot \sigma$	0,996	0,16	7

* Значения реакционных констант (ρ), коэффициента корреляции (τ) и стандартного отклонения (S) были рассчитаны методом наименьших квадратов.

Используя значения реакционных констант названных серий была вычислена константа проводимости электронных влияний оксамоильной группы, равная 0,35.

На основании реакционных констант изученных ранее замещенных амидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты ($\rho = -0,563$ [I]) и замещенных бензолсульфонилоксиамидов ($\rho = -0,772$, серия В). Методом " $\rho - \rho$ " рассчитана константа проводимости электронных влияний NH-группы: $\chi_{\text{NH}} = 0,73$. Полученная величина χ_{NH} близка по значению проводимости NH-группы ($\chi_{\text{NH}} = 0,81$), найденной из кинетических данных реакций ацилирования натриевых солей аренсульфогидразидов ($\rho = -0,525$) и аренсульфамидов ($\rho = -0,651$) [II] эфирами оксаминовых кислот.

Литература

1. П.А.Петров, Е.П.Черных, В.И.Макурина, Реакц. способн. орг. соед., **2**, 153 (1972).
2. *Beilst.*, **12**, 566 (1929).

3. П.А.Петюнин, В.П.Черных, ЖОрХ, 2, 285 (1966).
4. А.Альберт, Е.Сержент. Константы ионизации кислот и оснований, М.-Л., Изд. "Химия", 1964.
5. Н.П.Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
6. Л.Н.Николенко, Лабораторный практикум по промежуточным красителям, М., Изд-во "Высшая школа", 1965, 104.
7. Словарь орг.соед., ИЛ, т.Ш, 1949, стр. 776.
8. Там же, т.І, стр. 218.
9. Там же, т.Ш, стр. 97.
10. В.А.Пальм, Усп. хим., 30, 1069 (1961).
11. П.А.Петюнин, В.П.Черных, ЖОрХ, 3, 1832 (1967).

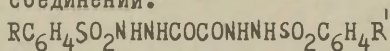
АМИДЫ И ГИДРАЗИДЫ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ. XXXП. КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ БИСАРЕНСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин
 Харьковский фармацевтический институт
 Харьков, УССР.

Поступило 26 ноября 1973 г.

Синтезированы бисаренсульфогидразиды щавелевой кислоты, для которых в 60% водном диоксане при 25°C методом потенциометрического титрования определены константы ионизации. Исследовано влияние заместителей различной электронной природы на pK_{a1} и pK_{a2} полученных соединений.

Продолжая изучение реакционной способности производных щавелевой кислоты [1-3] осуществлен синтез бисаренсульфогидразидов щавелевой кислоты с целью выяснения влияния заместителей различной электронной природы на кислотность полученных соединений.

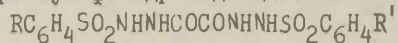


Бисаренсульфогидразиды щавелевой кислоты получены конденсацией гидразидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты с аренсульфохлоридами в пиридине или взаимодействием дигидразида щавелевой кислоты с двумя эквивалентами аренсульфохлорида. Первый способ дает возможность получать продукты реакции с различными заместителями в аренсульфонильных частях молекулы, второй — с одинаковыми заместителями. Константы синтезированных соединений и результаты элементарного анализа представлены в табл. I. Идентификация бисаренсульфогидразидов производилась с помощью ИК и УФ-спектров.

В ИК-спектрах бисаренсульфогидразидов щавелевой кислоты имеются характерные полосы валентных колебаний NH, CO и SO₂-групп. Две полосы поглощения в области 3320-3060 см⁻¹

Таблица I

Бисаренсульфогидразиды щавелевой кислоты

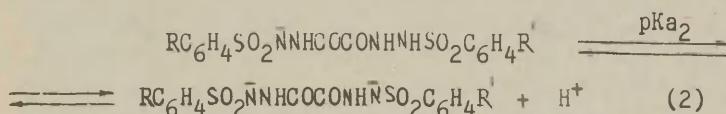
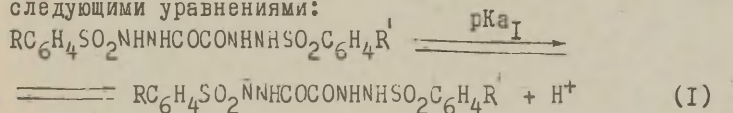


№№ пп	R	R ^I	Выход в %	Т. пл. (в °C)	Эквивалент нейтрализации		Найдено, % N	Брутто- формула	Вычисле- но, % N
					Найде- но	Вычисле- но			
I	п-NH ₂	H	64	218-219	208,1	413,4	17,12	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S ₂	16,94
2	п-ОСН ₃		73	227-228	217,3	428,4	13,21	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₇ S ₂	13,07
3	п-СН ₃		81	254-255	209,1	412,4	13,69	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₆ S ₂	13,58
4	м-СН ₃		70	241-242	208,0	412,4	14,22	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₆ S ₂	14,06
5	H		82	256-257	200,7	398,4	14,19	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₆ S ₂	14,06
6	п-Cl		80	237-238	217,0	432,9	13,07	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₄ O ₆ S ₂	12,95
7	п-Br		63	252-253	239,9	477,3	11,81	C ₁₄ H ₁₃ BrN ₄ O ₆ S ₂	11,73
8	п-NO ₂		54	247-248	223,4	443,5	17,90	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₈ S ₂	15,79
9	п-ОСН ₃	п-ОСН ₃	68	232-233	231,1	458,6	12,50	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₈ S ₂	12,22
10	п-СН ₃	п-СН ₃	71	265-266	219,3	426,5	13,28	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₆ S ₂	13,14
11	п-Br	п-Br	59	289-290	280,5	556,2	10,14	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ N ₄ O ₆ S ₂	10,07
12	п-NO ₂	п-NO ₂	63	260-261	248,1	488,4	17,31	C ₁₄ H ₁₂ N ₆ O ₁₀ S ₂	17,20

характеризуют валентные колебания NH-групп. Дублетный характер карбонильных полос (1720-1690 см^{-1}) свидетельствуют о том, что для изученных соединений проявляются симметричные валентные колебания карбонильных групп, что может быть связано с их цис расположением [4]. Валентные колебания SO_2 групп представлены двумя полосами в области 1350 ($\nu^{\text{as}}\text{SO}_2$) и 1175 см^{-1} ($\nu^{\text{s}}\text{SO}_2$). Наличие у бисаренсульфогидразидов SO_2 , NH и CO-групп создает благоприятные условия для образования как меж-, так и внутримолекулярных водородных связей [5,6]. Заниженные значения частот валентных колебаний указанных групп подтверждают сделанный вывод.

В УФ-спектрах бисаренсульфогидразидов наблюдается максимум в области 230-250 нм, характеризующий бензольное поглощение.

Бисаренсульфонилгидразиды щавелевой кислоты имеют две константы ионизации: pK_{aI} и pK_{a2} , которые характеризуют кислотность сульфогидразидных групп (табл. 2). Процесс кислотной ионизации изученных соединений может быть описан следующими уравнениями:



Из данных табл.2 видно, что донорные заместители (Д) оказывают влияние на pK_{a2} и практически не влияют на pK_{aI} ($\text{R}=\text{Д}$, $\text{R}=\text{Н}$ - серия А); введение акцепторных заместителей (А) напротив приводит к изменению pK_{aI} и постоянству pK_{a2} ($\text{R}=\text{А}$, $\text{R}=\text{Н}$ - серия Б).

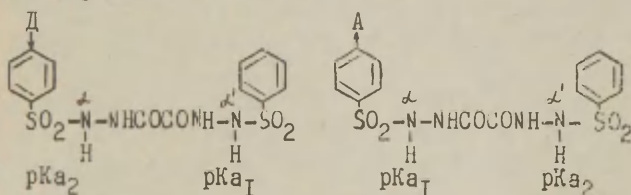
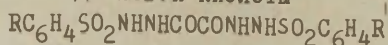


Таблица 2

Константы ионизации бисаренсульфогидразидов
щавелевой кислоты



№№ пп	R	R ^I	pKa _I ^{**}	pKa ₂
I	п-NH ₂	H	8,30	10,11
2	п-ОСН ₃		8,29	9,63
3	п-СН ₃		8,29	9,43
4	м-СН ₃		8,28	9,32
5	H		8,29	9,28
6	п-Cl		8,02	9,19
7	п-Br		7,99	9,18
8	п-NO ₂		7,43	9,22
9	п-ОСН ₃	п-ОСН ₃	8,57	9,96
10	п-СН ₃	п-СН ₃	8,52	9,84
11	п-Br	п-Br	7,92	9,31
12	п-NO ₂	п-NO ₂	7,15	8,44

* Нумерация соединений соответствует табл. I

** Средние отклонения значения pKa составляют $\pm 0,01-0,03$.

Отсутствие влияния заместителей на ионизацию второй сульфогидразидной группы (SO_2NHNH) в сериях А и Б можно объяснить значительной удаленностью заместителей от реакционного центра. Ионизация бисаренсульфогидразидов щавелевой кислоты зависит от изменения электронной плотности на атоме азота сульфогидразидных групп. Донорные заместители увеличивают электронную плотность, а акцепторные уменьшают ее, создавая при этом условия предпочтительного отщепления водорода по той сульфогидразидной группе, которая имеет больший дефицит электронов на атоме азота.

pK_{a1} и pK_{a2} гидразидов серии В закономерно меняются при введении в бензольное ядро различных по природе заместителей.

Для количественной оценки влияния заместителей на pK_{a1} и pK_{a2} бисаренсульфогидразидов было использовано уравнение Гаммета. Значение индукционных констант взяты из [7]. В табл. 3 представлены параметры корреляции зависимости pK_a от σ -констант Гаммета.

Таблица 3
Параметры корреляции зависимости pK_{a1} и pK_{a2}
бисаренсульфогидразидов щавелевой кислоты от
 σ -констант Гаммета

Серия и номера соединений, pK_a которых взяты для составления уравнения	Корреляционное уравнение	r	S	n
А (1-5)	$pK_{a2} = (9,26 \pm 0,06) - (1,166 \pm 0,040) \cdot \sigma$	0,991	0,11	8
Б (5-8)	$pK_{a1} = (8,26 \pm 0,10) - (1,027 \pm 0,034) \cdot \sigma$	0,998	0,07	9
В (5,9-12)	$pK_{a1} = (8,26 \pm 0,10) - (1,296 \pm 0,020) \cdot \sigma$	0,999	0,04	8
	$pK_{a2} = (9,57 \pm 0,14) - (1,449 \pm 0,019) \cdot \sigma$	0,998	0,15	9

Значения реакционных констант серий А, Б и В ($\rho_A = 1,116$, $\rho_B = 1,027$, $\rho_V = 1,296$) мало отличаются от ρ изученных ранее замещенных амидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты ($\rho = 1,181$) [3], а также гидразидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты ($\rho = 1,232$), что указывает на примерно одинаковое влияние заместителей на ионизацию сульфогидразидной группы.

Экспериментальная часть

Бисбензолсульфогидразид щавелевой кислоты. К 2,58 г гидразид бензолсульфогидразид щавелевой кислоты в 20 мл

пиридина прибавляют 1,77 г бензолсульфохлорида и нагревают в течение 3-х часов; разбавляют 5-ти кратным количеством воды и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 3,26 г.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в КВч (концентрация 0,5%), УФ-спектры - на приборе СФ-4А в этаноле ($c=2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-5}$ М).

Константы ионизации определены методом потенциометрического титрования по методике [8] в 60% водном диоксане при 25°C. Найденные константы ионизации являются средними из 2-3 опытов, включающих 8-9 измерений каждый; значения рКа обрабатывали статистически [9], погрешности посчитаны с доверительной вероятностью 0,95. Значения реакционных констант (ρ), коэффициентов корреляции (τ) и стандартных отклонений (S) были рассчитаны методом наименьших квадратов [10].

Литература

1. П.А.Петюнин, В.П.Черных, ЖОрХ, 3, 1832 (1967).
2. П.А.Петюнин, В.П.Черных, И.П.Банний, Реакц.способн. органич. соедин., 7, 162 (1970).
3. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, Реакц.способн. органич. соедин., 9, 153 (1972).
4. Л.Беллами. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул, М., Изд. "Мир", 1971, стр. 143.
5. Н.Н.Дыханов, А.Б.Джиджелава, В.Д.Орлов, Ж.физ.хим., 40, 2617 (1966).
6. J. Baxter, J. Craig Cinnerman, J. Wallis, J. Chem. Soc., 1955, 663.
7. Спр.химика, Изд. "Химия", 3, 959 (1965).
8. А.Альберт, Е.Сергент. Константы ионизации кислот и оснований, М.-Л., Изд. "Химия", 1964.
9. Н.П.Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
10. М.М.Батунер, М.Е.Позин. Математические методы в химической технике. Л., Изд. "Химия", 1971.

УДК 547.269 + 541.124/129

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИЛСУЛЬФОХЛОРИДОВ

Р.В.Визгер, И.М.Тучапский, Ю.Г.Скряпник

Донецкий политехнический институт,

Львовский политехнический институт,

Донецкое отделение физико-органической химии ИФХ АН УССР,
г.Донецк, УССР

Поступило 23 ноября 1973 г.

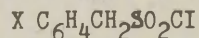
Изучена кинетика некатализируемого гидролиза замещенных бензилсульfoxлоридов в 70%-ном диоксано-водном растворе. Определены константы скорости и активационные параметры реакции. Показано, что бензилсульfoxлориды более чувствительны к структурным изменениям в молекуле, $\rho_{30}^{\circ} = 1.39$, чем бензолсульfoxлориды, $\rho_{30}^{\circ} = 0.94$. Обсуждены возможные причины этого явления.

С целью дальнейшего изучения влияния структурных факторов на реакционную способность сульфохлоридов, представляло интерес исследовать кинетику некатализируемого гидролиза замещенных бензилсульfoxлоридов. Данные по кинетике гидролиза представлены в табл.2. Параметры, характеризующие корреляционные зависимости, приведены в табл.1.

Таблица 1. Значения параметров уравнения Гаммета-Тафта для реакции гидролиза бензилсульfoxлоридов.

$T^{\circ}C$	$-1g k_0$	ρ°	r	s
30	4.62 ± 0.01	1.39 ± 0.03	0.993	0.035
40	4.24 ± 0.01	1.33 ± 0.05	0.997	0.036
50	3.88 ± 0.02	1.28 ± 0.05	0.997	0.036

Таблица 2. Некатализованный гидролиз замещенных бензилсульфохлоридов.



№ пп	X	$k \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$				E	lg A	- ΔS [#]
		20°	30°	40°	50°			
1	п-CH ₃		2.37±0.06	6.90±0.20	19.2±0.5	20.3±0.5	10.1±0.40	14.7±1.7
2	м-CH ₃		2.09±0.03	5.05±0.06	11.6±0.1	16.7±0.1	7.34±0.10	27.0±0.5
3	н	-	2.36±0.02	5.65±0.13	13.0±0.3	16.6±0.4	7.34±0.27	27.0±1.2
4	п-Cl	-	4.97±0.06	11.6±0.20	25.2±0.6	15.8±0.5	7.08±0.35	28.2±1.6
5	п-Br	-	5.69±0.05	13.2±0.20	28.8±0.6	15.8±0.2	7.13±0.17	28.0±0.8
6	м-Cl	-	7.81±0.06	17.7±0.20	38.5±1.0	15.5±0.2	7.08±0.15	28.2±0.7
7	м-NO ₂	14.7±0.2	34.0±0.40	73.6±0.80	153*	14.7±0.3	7.10±0.22	28.0±0.9
8	п-NO ₂	120 ±1.0	264*	553*	1050*	13.9±0.4	7.47±0.27	26.2±1.2
Кондуктометрическим методом								
	н	-	2.54±0.09	6.18±0.17	13.9±0.4	16.6±0.5	7.34±0.37	27.0±1.6
	п-Cl	-	5.46±0.13	12.5±0.20	27.9±0.4	15.9±0.6	7.18±0.45	27.8±2.1
	п-NO ₂	123± 4.0	262 ±6.00	-	-	13.3	7.05	28.3

* Константы вычислены экстраполяцией по уравнению Аррениуса.

Для п-NO₂: $k_{0^\circ} = (20.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$; $k_{10^\circ} = (52.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$

п-СН₃- и п-NO₂-бензилсульфохлориды /рис. I/ не подчиняются данным корреляционным зависимостям и не учитывались при их вычислении. В случае п-СН₃-бензилсульфохлорида некоторое увеличение констант скорости гидролиза по сравнению с незамещенным бензилсульфохлоридом, вероятно, связано с его термической нестабильностью и расщеплением в условиях опыта, подобно третичному сульфохлориду [6].

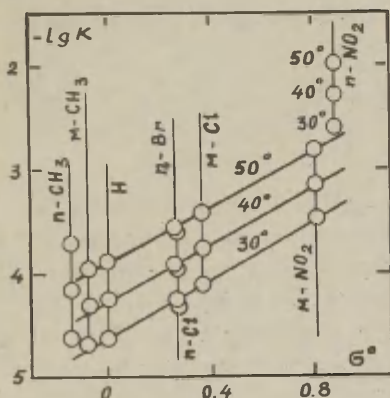


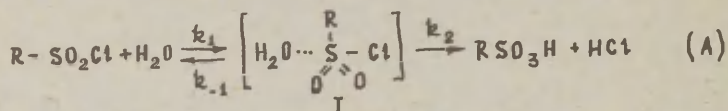
Рис. I. Зависимость $\lg k$ от σ для некатализируемого гидролиза бензилсульфохлоридов.*

Интересным является тот факт, что значения реакционных констант для реакции гидролиза бензилсульфохлоридов больше, чем для соответствующих бензолсульфохлоридов. Так, для бензилсульфохлоридов $\rho_{30^\circ}^{\text{б}} = 1.39$, а для бензолсульфохлоридов $\rho_{30^\circ}^{\text{б}} = 0.94$ [1, 2]. В данном случае трудно представить, что увеличение $\rho^{\text{б}}$ для бензилсульфохлоридов связано с повышенной электронной проводимостью системы. Очевидно, здесь имеет место влияние особенностей механизма реакции.

При изучении кинетики взаимодействия п-СН₃-бензол-

* Для X = м-NO₂ использовано уточненное значение $\sigma^{\text{б}}$ Маремьяэ и Пальма, полученное на основе гидролиза фенилтозилатов [10].

сульфогалогенидов с диэтиламином в бензоле [4], а также с водой в 70%-ном водном изопропанолe [5], была обнаружена значительная зависимость реакционной способности данных веществ от характера галогена. Последнее обстоятельство указывает на то, что реакция нуклеофильного взаимодействия бензолсульфогалогенидов в средах различной полярности осуществляется стадийно через быструю равновесную стадию образования переходного комплекса типа I /схема А/ и медленную стадию распада комплекса, сопровождающегося разрывом связи $S-Hlg$.



Исходя из данных работы [8], в которой исследована кинетика гидролиза и дейтеролиза метансульфохлорида в диоксано-водных /д.в./ растворах с различным процентным содержанием воды и получены доказательства, что скорость процесса определяется легкостью разрыва связи $S-Cl$ в переходном состоянии, вероятно, не следует ожидать существенного изменения механизма реакции при переходе от бензолсульфохлоридов к бензилсульфохлоридам.

Эффективная константа скорости $/k_{эф.}/$, согласно методу стационарных концентраций [7] для процессов подобного рода определяется:

$$k_{эф.} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \quad \text{т.к. } k_{-1} \gg k_2, \text{ то } k_{эф.} = k_1 \cdot k_2,$$

где K_I — константа равновесия первой стадии реакции. Параметр φ^* в данном случае является аддитивной величиной [9], состоящей из φ_1 , характеризующей стадию образования переходного комплекса и φ_2 , характеризующей стадию распада комплекса.

Так как для реакции гидролиза при переходе от сульфохлоридов с электронодонорными заместителями к сульфохлоридам с электроноакцепторными заместителями должен ускоряться процесс образования переходного комплекса и замедляться процесс разрыва связи $S-Cl$, то величина φ^* в дан-

ном случае должна определяться разностью величин φ_1 и φ_2 . Следовательно, для данных реакционных серий можно написать равенства:

$$\begin{aligned}\varphi^\circ \text{ бензолсульфохлоридов} &= \varphi_1 - \varphi_2 \\ \varphi^\circ \text{ бензилсульфохлоридов} &= \varphi'_1 - \varphi'_2\end{aligned}$$

Метиленовый мостик в бензилсульфохлоридах, естественно, должен ослаблять влияние заместителей в бензольном кольце на реакционный центр, которым является атом серы. Вследствие этого, φ_1 и φ_2 для бензолсульфохлоридов должны быть большими, чем φ'_1 и φ'_2 для бензилсульфохлоридов.*

Наличие $-\text{CH}_2-$ мостика в молекулах бензилсульфохлоридов, очевидно, сказывается таким образом, что некоторое уменьшение φ'_1 по отношению к φ_1 сопровождается более существенным уменьшением в величинах φ_2 , что, в принципе, может привести к увеличению эффективного значения реакционных констант для бензилсульфохлоридов.* *

Анализ активационных параметров как для бензолсульфохлоридов [1], так и для бензилсульфохлоридов /табл. I/ говорит скорее в пользу изоэнтропийного течения процесса. Увеличение реакционной способности сульфохлоридов с электроноакцепторными заместителями, вероятно, осуществляется за счет энергии активации.

Экспериментальная часть

Бензилсульфохлориды 2-5, 7, 8 /табл. 3/ были получены взаимодействием натриевых солей бензилсульфокислот с PCl_5 [1], $p\text{-Br}$ -бензилсульфохлорид – взаимодействием соответствующей натриевой соли с PCl_5 в присутствии POCl_3 .

* Имеются в виду абсолютные по величине значения φ_2 и φ'_2 .

* * Окончательное доказательство приведенных рассуждений возможно при раздельном определении величин K_1 и k_2 , что связано с значительными трудностями.

п-СН₃-бензилсульфохлорид, вследствие его термической неустойчивости, был синтезирован через магнийпроизводное, аналогично пропансульфохлориду [12]. Натриевые соли бензилсульфокислот были получены взаимодействием соответствующих бензилбромидов с сульфитом натрия [11]. Сульфохлориды 3,4,6-8 /табл.3/ очищали многократной перекристаллизацией из смеси бензола с петролевым эфиром /1:3/, 1,2,5 - из петролевого эфира, до постоянной температуры плавления. Характеристики сульфохлоридов приведены в табл.3.

Таблица 3. Константы бензилсульфохлоридов
X C₆H₄CH₂SO₂Cl

№	X	Т _{пл.} °C	Анализ S в%	
			найдено	вычислено
1	п-СН ₃	80-81	15.36	15.67
2	м-СН ₃	49.5-51	15.78	15.67
3	H	93-94 *	17.01	16.82
4	п-Cl	96-97 **	14.31	14.24
5	м-Cl	73-74 ***	14.40	14.24
6	п-Br	117-119	11.63	11.90
7	м-NO ₂	101-102	13.90	13.61
8	п-NO ₂	91-92 ****	13.83	13.61

* 94-95 [14] ** 95 [14] *** 72-73 [15] **** 91.5-92.5 [11]

Гидролиз бензилсульфохлоридов проводился в 70%-ном /по объему/ д.в. растворе /методика подобна 3 / аргентометрическим методом [12]. При изучении кинетики гидролиза кондуктометрическим методом [13] константы скорости и активационные параметры близки к полученным аргентометрическим /табл.1/. При аргентометрическом методе использовали 0.05M растворы нитрата серебра и роданида аммония индикатор - сульфат железа. Концентрация сульфохлорида составляла 0.02 м/л. В случае кондуктометрического метода - 0.002 м/л. Диоксан очищался по методу [16]. Константы скорости гидролиза рассчитывались по уравнению первого порядка и определялись как среднее из 12-16 измерений. Активаци-

ционные параметры рассчитаны графически, а также по уравнению Аррениуса. Оценка точности кинетических измерений производилась методом математической статистики [17] при надежности 0,95. Корреляционные параметры рассчитаны по методу наименьших квадратов на ЭВМ "Промінь-2".

Л и т е р а т у р а

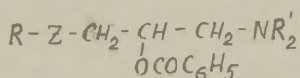
- [1] Р.В.Визгерт, Е.К.Савчук, ДОХ, 26, 2261, 2268 /1956/.
- [2] Р.В.Визгерт, Е.К.Савчук, ДОХ, 34, 3396 /1964/.
- [3] Р.В.Визгерт, Укр. хим. ж., 20, 272 /1954/.
- [4] Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, А.М.Боровенский, Реакц. способн. орг. соед., 3, в.2/8/, 93 /1966/.
- [5] А.Ф.Попов, В.И.Токарев, Реакц. способн. орг. соед., 9, в.4/34/, 937 /1972/.
- [6] G. Geiseler, P. Herrman, K.H. Reys, R. Wüstner, Z. Phys. Chem., 221, 185 /1962/.
- [7] J. Hine. Physical Organic Chemistry, Mc Grow-Hill, N.Y., 81 /1956/.
- [8] M.L. Tonnet, A.N. Hambley, Austral. J. Chem., 23, 2427 /1970/.
- [9] К.А.Иданов, В.Н.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов н/Д, 80 /1966/.
- [10] В.М.Маремьяе, В.А.Папым, Реакц. способн. орг. соед., 1/2/, 85 /1964/; 2, 192 /1965/.
- [11] В.М.Островская, Т.А.Марьяшкина, Методы получения хим. реактивов и препаратов, М., 22, 123 /1970/.
- [12] G. Geiseler, P. Zane, Chem. Ber., 95, 867 /1962/.
- [13] А.Е.Качанко, Р.В.Визгерт, Реакц. способн. орг. соед., 3/9/, 170 /1966/.
- [14] S.N. Bhattacharya, C. Eaborn, D.R.W. Walton, J. Chem. Soc., 10, 1265 /1966/.
- [15] Пат. США 3471474 /1969/; С.А., 3, 12714 /1970/.
- [16] Препаративная органическая химия, "Госхимиздат", М., 161 /1959/.
- [17] П.З.Румшинский, Математическая обработка результатов эксперимента, изд-во "Наука", М. /1971/.

ОСНОВНОСТЬ БЕНЗОАТОВ НЕКОТОРЫХ 1-АМИНО-3-АЛКОКСИ-
-(АЛКИЛТИО)-2-ПРОПАНОЛОВА.М.Кулиев, М.А.Аллахвердиев, Е.Я.Борисова, В.М.Фар-
залиев, Е.М.ЧеркасоваМосковский институт тонкой химической технологии им.
М.В.Ломоносова и Институт химии присадок АН Азерб.ССР

Поступило 29 ноября 1973г

Потенциометрическим методом определена основ-
ность бензоатов некоторых 1-амино-3-алкокси-(алкилтио)-
2-пропанолов в абсолютном этиловом спирте. Установле-
но, что природа алкоксиметильного и алкилтиометильно-
го радикалов не влияет на основность. pK_a большинства
аминоэфиров хорошо коррелируется σ^* по Тафту.

В продолжение работ по исследованию зависимости меж-
ду структурой и свойствами аминоэфиров¹⁻³ была определена
основность в абсолютном этиловом спирте некоторых анало-
гов бензоилхолина общей формулы



Несмотря на то, что основности аминоэфиров посвящен
целый ряд работ¹⁻⁸, однако, влияние алкоксиметильного и
алкилтиометильного заместителей на основность почти не
изучена.













Обсуждение результатов

Из анализа данных таблицы видно, что в изменении ос-
новности аминоэфиров решающим фактором является измене-
ние азотного остатка в молекуле аминоэфира. Так например,
при замене диэтиламинной и гексаметилениминной групп в
молекуле аминоэфира на пиперидиновую основность мало изме-
няется. Однако при переходе от пиперидинового заместителя

к морфолиновому уменьшается основность на 2 ед. pK_a . Основность же дибутиламинового и диэтиламинного аналогов различается незначительно. Как известно⁹, дибутил радикал обладает более электродонорными свойствами, чем диэтил.

Основность аминоэфиров $R-Z-CH_2-CH(OCOC_6H_5)-CH_2-NR'_2$
в этиловом спирте

Таблица

№	R	Z	$-NR'_2$	Число точек	ν^*	pK_a
I	CH_3	O		18	0,65	$6,18 \pm 0,01$
II	C_2H_5	O		17	0,94	$6,11 \pm 0,03$
III	C_3H_7	O		16	0,35	$6,00 \pm 0,02$
IV	C_4H_9	O		17	0,30	$5,97 \pm 0,02$
V	C_4H_9	O		16	1,20	$5,78 \pm 0,02$
VI	C_4H_9	O		16	1,31	$3,85 \pm 0,02$
UP	C_4H_9	O	$-N(C_2H_5)_2$	17	1,01	$6,09 \pm 0,02$
USH	C_4H_9	O	$-N(C_4H_9)_2$	17	0,51	$6,01 \pm 0,03$
IX	C_4H_9	S		16	0,70	$5,98 \pm 0,02$
X	C_4H_9	S		18	0,42	$5,88 \pm 0,02$
XI	C_4H_9	S		17	0,72	$3,98 \pm 0,02$
XII	C_4H_9	S	$-N(C_2H_5)_2$	16	0,70	$6,04 \pm 0,01$
XIII	C_4H_9	S	$-N(C_4H_9)_2$	17	1,21	$6,33 \pm 0,02$
XIV	C_5H_{11}	S		16	0,54	$5,85 \pm 0,04$
XV	C_6H_{13}	S		17	0,31	$5,89 \pm 0,02$
XVI	C_7H_{15}	S		18	0,92	$5,83 \pm 0,02$

ν^* — средняя ошибка объемного определения в %.

Вероятно, в этом случае как отмечено⁸ стерический фактор является определяющим.

Как видно из таблицы, увеличение алкоксиметил (I–IV) и алкилтиометил (IX, XIV–XVI) радикалов не влияет на основность.

По-видимому, это обусловлено тем, что поскольку алкоксиметил и алкилтиометил достаточно удалены от реакционного центра (азота), их индукционное влияние полностью за-

тухает при передаче по углеродной цепи.

С другой стороны, не обнаружено заметного изменения основности аминоэфира при замене алкоксиметильного радикала (IУ) на алкилтиометил (IХ). Это согласуется с данными Тамеллина⁷, который исследовал аминоэфиры насыщенных карбоновых кислот

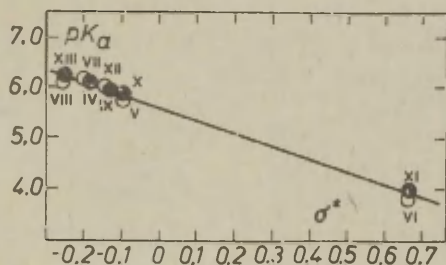


Рис. Зависимость pK_a от σ^* .

Изложенные выше данные позволяют нам рассматривать группу $R-Z-CH_2-CH(OCOC_6H_5)-CH_2-$ как постоянный заместитель. В таком случае следует ожидать подчинения изученных соединений уравнению Тафта¹⁰⁻¹³.

При обработке полученных данных по методу наименьших квадратов было найдено: $\rho^* = -2.481$ и $S = 0.11$. Это свидетельствует о том, что между pK_a и σ^* заместителя при атоме азота существует хорошая корреляция (см. рис.).

Экспериментальная часть

Основность исследуемых соединений определены потенциометрическим титрованием с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным электродом ЭСЛ-10-05 и хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1МЗ, заполненным насыщенным раствором КСl в этиловом спирте. Электроды калибровались по 0.05 мол. бифталату калия (рН=4,01) и 0.05 мол. тетраборату натрия (рН=9,16). Методика титрования и расчет pK_a описаны ранее¹.

В связи с тем, что основания аминокэфиров мало устойчивы, мы использовали их хлоргидраты, которые были синтезированы нами ранее¹⁴. Чистоту полученных веществ контролировали по температуре плавления, элементарным анализом и тонкослойной хроматографией.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т.И.Рулева, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, Т.А.Антонова, *ЖОХ*, 37, 66 (1967)
2. Л.А.Кундрюцкова, И.Е.Сухова, Е.Я.Борисова, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, Этот сборник, У1, №3, 642 (1969)
3. П.Тодорова-Аврамова, Е.Я.Борисова, Е.М.Черкасова, *Фармация*, 22, 5 (1972)
4. Я.И.Турьян, Г.С.Доколина, М.А.Коршунов, *ЖОХ*, 38, 2181 (1968)
5. Г.С.Доколина, Я.И.Турьян, М.А.Коршунов, *ЖОХ*, 39, 1203 (1969)
6. Б.А.Гусева, Б.А.Порай-Кошиц, Этот сборник, П, №4, 29 I (1965)
7. L. E. Tammelin, *Acta Chem. Scand.*, II, 487 (1957)
8. B. Hansen, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1927 (1962)
9. В.А.Пальм, *Усп.хим.*, 30, 1069 (1961)
10. В.С.Шмидт, Э.А.Межов, *Усп.хим.*, 34, 1388 (1965)
11. H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5441, 5444 (1957)
12. E. Folkers, O. Runquist, *J. Org. Chem.*, 29, 830 (1964)
13. E. J. Forman, J. N. Hume, *J. Phys. Chem.*, 63, 1949 (1959)
14. Е.М.Черкасова, Б.В.Унковский, А.М.Кулиев, М.А.Аллахвердиев, *Труды МИТХТ*, 3, 49 (1973)

ЭФФЕКТ СРЕДЫ И ЗАМЕСТИТЕЛЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛОВ ТЕТРАНИТРОМЕТАНОМ

А.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева

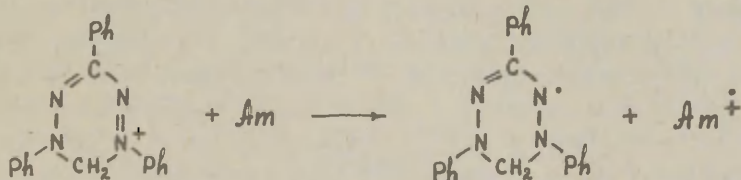
Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-кон-
структорский институт нефтеперерабатывающей и нефте-
химической промышленности

Киев-68, Ново-Беличанская, 46

Поступило 25 декабря 1973 г.

Спектроскопически (метод остановленной струи) изу-
чена кинетика окисления пара-С-фенилзамещенных три-
фенилвердазилов ($X-RN^+$, $X = H, Cl, CH_3, CH_3O, NO_2$) тет-
ранитрометаном в C_6H_{12} , C_6H_5Cl , C_6H_6 , ТГФ, $C_6H_5NO_2$,
 CH_3CN , $C_6H_5OCH_3$ и пропиленкарбонате
($v = k [X-RN^+] [C(NO_2)_4]$). Скорость реакции возрастает с увеличением диэлектрической постоянной среды и в C_6H_{12} и ТГФ хорошо коррелирует с σ -константами Гаммета и $E_{1/2}$ окисления $X-RN^+$ в CH_3CN . Сделан вывод, что в лимитирующей стадии реакции происходит перенос электрона с $X-RN^+$ на $C(NO_2)_4$ с образованием радикал-ионидной пары $[X-RN^+, \dot{C}(NO_2)_3, NO_2^-]$.

Скорость реакции, протекающей с переносом электрона, в случае, если разделение зарядов происходит в лимитирующей стадии, должна сильно зависеть от полярности среды¹. Однако, мы нашли, что скорость реакции окисления аминов трифенилвердазильными солями, которая протекает с переносом электрона, слабо зависит от полярности среды²



Это обусловлено, видимо, тем, что полярность переходного состояния этой реакции мало чем отличается от полярности исходного состояния.

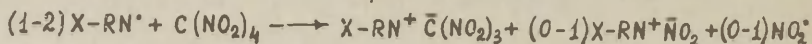
Удобной моделью для изучения влияния среды на скорость химических процессов, протекающих с переносом электрона, может служить реакция окисления трифенилвердазильных радикалов ($X-RN^{\bullet}$) до их катионов ($X-RN^{+}$). При окислении $X-RN^{\bullet}$ перекисью бензоила (ПБ) было показано ³, что скорость этой реакции не зависит от полярности среды, поскольку перенос электрона с $X-RN^{\bullet}$ на ПБ происходит после лимитирующей стадии реакции ⁴. Продолжая исследования в этом направлении, мы применили для окисления $X-RN^{\bullet}$ более сильный электроноакцептор — тетранитрометан и обнаружили, что в этом случае скорость реакции сильно зависит от природы растворителя.

Экспериментальная часть

Трифенилвердазил ($H-RN^{\bullet}$) и пара-С-фенилзамещенные трифенилвердазины ($X-RN^{\bullet}$, $X = CH_3, Cl, CH_3O, NO_2$) получены и очищены согласно ⁵. Тетранитрометан очищали перегонкой в токе аргона. Кинетические опыты проводили методом остановленной струи на приборе со спектрофотометрической регистрацией ⁶. За ходом реакции следили по изменению поглощения растворов при $\lambda_{\text{макс}} X-RN^{+}$ в области 550–575 нм. Концентрации $X-RN^{\bullet}$ и $C(NO_2)_4$ в опытах изменяли в пределах (0,5 – 3,0) 10^{-4} и (0,3 – 20) 10^{-4} моль/л соответственно.

Результаты и обсуждение

Реакция $X-RN^{\bullet}$ с $C(NO_2)_4$ протекает согласно схеме ⁷



Опыты, проведенные с 2–3 кратным избытком $X-RN^{\bullet}$ по отношению к $C(NO_2)_4$, показали, что стехиометрия этой реакции зависит от природы растворителя. В гексане, циклогексане, бензоле, хлорбензоле, анизоле и ТГФ на одну молекулу $C(NO_2)_4$ расходуется одна молекула $X-RN^{\bullet}$ (продуктами реакции в этих растворителях являются $X-RN^{+} \bar{C}(NO_2)_3$ и NO_2^{\bullet}). В нитробензоле в реакцию вступает соответственно 1,3, в ацетонитриле — 1,6, а

в пропиленкарбонате – 2 моля $X-RN^{\bullet}$ (продуктами реакции в последнем растворителе являются $X-RN^+\bar{C}(NO_2)_3$ и $X-RN^+\bar{NO}_2^*$). Подобные изменения стехиометрии реакции в зависимости от природы растворителя наблюдались также при окислении трифенилметильного радикала⁸ и $X-RN^{\bullet}$ ⁹ перекисью бензоила. Во всех этих случаях скорость окисления радикалов независимо от стехиометрии реакции описывается бимолекулярным кинетическим уравнением, для нашей реакции

$$\frac{d(X-RN^+)}{dt} = k [X-RN^{\bullet}] [C(NO_2)_4].$$

Это говорит о том, что $X-RN^+\bar{NO}_2$ образуется после лимитирующей стадии реакции.

Таблица I

Зависимость скорости окисления NO_2-RN^{\bullet} тетранитрометаном от природы растворителя, 20°

Растворитель	ϵ	$k \cdot 10^{-3}$, л/моль сек
Циклогексан	2,0	$0,74 \pm 0,1$
Хлорбензол	5,6	30 ± 7
Бензол	2,3	38 ± 8
Тетрагидрофуран	7,4	46 ± 10
Нитробензол	34,8	110 ± 30
Анизол	4,3	190 ± 50
Ацетонитрил	37,5	620 ± 200
Пропиленкарбонат	69,0	>1000

В табл. I сопоставлены величины k (20°) реакции окисления NO_2-RN^{\bullet} тетранитрометаном в различных растворителях с величинами диэлектрических постоянных растворителей. В циклогексане, хлорбензоле, ТГФ, нитробензоле, ацетонитриле и пропиленкарбонате скорость окисления NO_2-RN^{\bullet} сильно возрастает с увеличением ϵ . Значения $\lg k$ в этом ряду растворителей удовлетворительно коррелируют с величинами $1/\epsilon$ и $\epsilon - 1/\epsilon + 1$.

* $X-RN^+\bar{NO}_2$ легко окисляется кислородом воздуха до $X-RN^+\bar{NO}_3$?

(в обоих случаях $z = 0,97$). Можно сделать вывод, что рост скорости реакции с увеличением полярности среды в рассматриваемом ряду растворителей обусловлен эффектами неспецифической сольватации.

Повышение скорости реакции в ряду $C_6H_5Cl < C_6H_6 < C_6H_5OSCH_3$ можно объяснить тем, что $C(NO_2)_4$ легко образует комплексы с ненасыщенными соединениями, в которых происходит сильная поляризация C-N связи ¹⁰. (Дипольный момент $C(NO_2)_4$ возрастает от 0 до $\sim 5D$ ¹¹). Константы ассоциации этих комплексов очень малы (для комплексов с бензолом в гептане $K_{асс} = 0,03$ л/моль, 20°), их величины сильно снижаются с уменьшением электронодонорных свойств ненасыщенного соединения ¹¹. Учитывая тот факт, что скорость реакции в хлорбензоле коррелирует с ξ , мы можем считать, что этот растворитель практически не образует комплекса с $C(NO_2)_4$. Поэтому можно предположить, что повышение скорости реакции при переходе от C_6H_{12} к C_6H_5Cl обусловлено в основном эффектами неспецифической сольватации, а при переходе к C_6H_6 и $C_6H_5OSCH_3$ — эффектами специфической сольватации.

Необходимо отметить, что сольватация трифенилвердазилов молекулами ароматического растворителя приводит к снижению их активности в реакции окисления ПБ ¹². Однако эти эффекты невелики (скорость окисления $H-RN^\bullet$ перекисью бензоила в бензоле примерно в 2 раза ниже, чем в гексане) и поэтому изменение скорости реакции в нашем случае определяется главным образом эффектами специфической сольватации $C(NO_2)_4$.

Из табл.2 видно, что реакции окисления NO_2-RN^\bullet тетранитрометаном имеют низкие величины энергии активации и относительно высокие отрицательные значения энтропии активации. Оба эти параметра сравнительно мало зависят от природы растворителя. При окислении NO_2-RN^\bullet перекисью бензоила в бензоле ³ скорость реакции в $\sim 10^3$ раз ниже, чем тетранитрометаном, что обусловлено увеличением энергии активации примерно в 2 раза.

В табл.3 показано влияние заместителя в трифенилвердазиле на скорость окисления радикалов в циклогексане и ТГФ.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции $\text{NO}_2\text{-RN}^\bullet$ с тетранитрометаном в циклогексане, бензоле и тетрагидрофуране

Растворитель	$k \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек		Е ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.
	30°	40°		
C_6H_{12}	$0,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	3,7	35
C_6H_6	48 ± 10	57 ± 10	4,1	26
ТГФ	60 ± 10	78 ± 15	4,9	22

В обоих растворителях константы скорости отлично коррелируют с ρ -константами Гаммета и хорошо коррелирует с потенциалами полярографического окисления X-RN^\bullet в ацетонитриле ¹³

$$\begin{aligned} \lg k/k_0 &= -2,17 \rho, \quad \rho = 0,999, \quad s_0 = 0,020 && \text{Циклогексан} \\ \lg k &= -20,8 E_{1/2}, \quad \rho = 0,981, \quad s_0 = 0,069 \\ \lg k/k_0 &= -1,13 \rho, \quad \rho = 0,994, \quad s_0 = 0,018 && \text{ТГФ} \\ \lg k &= -11,0 E_{1/2}, \quad \rho = 0,985, \quad s_0 = 0,033 \end{aligned}$$

Таблица 3

Эффект заместителя в трифенилвердазиле на скорость окисления в циклогексане и тетрагидрофуране, 20°

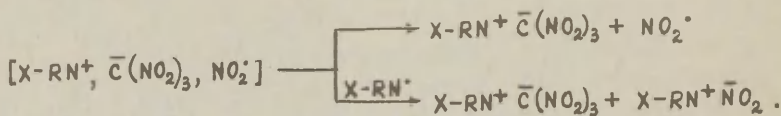
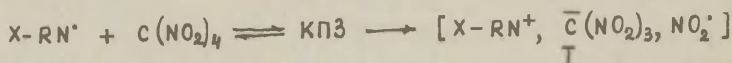
Заместитель	NO_2	Cl	H	CH_3	CH_3O
C_6H_{12} $k \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек	$0,74 \pm 0,1$	14 ± 2	$36 \pm 2^*$	100 ± 20	130 ± 25
ТГФ $k \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек	46 ± 10	160 ± 40	300 ± 50	480 ± 100	770 ± 230

* В гексане при 20° $k = (34 \pm 2) \cdot 10^3$ л/моль·сек.

Интересно отметить, что чувствительность реакции окисления X-RN^\bullet тетранитрометаном к электронным эффектам заместителя в радикале значительно больше, чем при окислении X-RN^\bullet перекисью бензоила (в C_6H_6 $\rho = -0,55$ при 20° ³) или в

реакции $X-RN^+$ с ароматическими аминами (для анилина в CH_3CN $\rho = 0,44$ при $20^\circ I^4$).

Полученные нами данные по кинетике окисления трифенилвердазилов $C(NO_2)_4$ дают возможность предположить, что реакция протекает через промежуточное образование КПЗ, в лимитирующей стадии реакции происходит перенос электрона с $X-RN^+$ на $C(NO_2)_4$ с последующим разрывом $C-N$ связи тетранитрометана.



Образовавшаяся в лимитирующей стадии реакции радикал-ионоидная пара I в малополярных растворителях распадается на соль $X-RN^+ \bar{C}(NO_2)_3$ и радикал NO_2^* (выход радикала из клетки). В полярных растворителях она более устойчива и поэтому успевает частично (нитробензол, ацетонитрил) или полностью (пропиленкарбонат) прореагировать с $X-RN^+$ в клетке.

Известно, что тетранитрометан легко образует комплексы с переносом заряда ^{10,11}. Эти комплексы имеют гетерополярное строение ($C_6N_8 \rightarrow NO_2^{\delta+} \dots \dots \bar{C}(NO_2)_3^{\delta-}$), разрыв связи $C-N$, который следует после переноса заряда, является стабилизирующим процессом ¹⁵. При исследовании кинетики окисления тетранитрометаном алколюлятов ¹⁶ и фенолятов ¹⁷ было показано, что в первом случае разрыв $C-N$ связи протекает синхронно с переносом электрона, а во втором – разрыв связи следует за переносом электрона. Эти различия обусловлены тем, что при переносе электрона феноляты образуют относительно устойчивые феноксильные радикалы. В связи с этим необходимо подчеркнуть, что перенос электрона в нашем случае приводит к образованию устойчивых катионов $X-RN^+$.

Литература

1. Э.М.Косовер. Реакции с участием комплексов с переносом заряда, в кн. Новые проблемы физической органической химии, М., "Мир", 36 (1969).
2. О.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, ДАН УРСР, 1973 Б, 363.
3. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, этот сборник, 10, 437 (1973).
4. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, этот сборник, 10, (1973).
5. R. Kuhn, H. Tzischmann, *Monatsh.*, 95, 457 (1964).
6. Е.Колдин. Быстрые реакции в растворе, М., "Мир", 1966.
7. R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Tzischmann, *Monatsh.*, 97, 1280 (1966).
8. T. Suehizo, A. Kanoua, H. Naga, T. Nakahuma, H. Otori, T. Konogi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 668 (1967).
9. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, этот сборник, 10, (1973).
10. Г.Б.Сергеев, И.А.Леенсон, Вестник МГУ, сер.хим., 184 (1970).
11. Б.А.Городынский, В.В.Перекалин, ДАН СССР, 173, 123(1967).
12. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Нефтехимия, 13, 719 (1973).
13. О.М.Полумбрик, Н.Г.Василькевич, В.А.Кузнецов, этот сборник, 10, (1973).
14. А.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, этот сборник, 10, 647 (1973).
15. N. Kornblum, *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, 29, 1 (1966).
16. S. L. Walters, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2269 (1971).
17. T. C. Bruice, M. J. Gregory, S. L. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1612 (1968).

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОРТО- И ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИЛАМИНОВ
С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

Т.И.Петренко, И.П.Купчик, Т.Ф.Карпенко, И.В.Смирнов-Замков

Институт органической химии АН УССР, Киев

Поступило 3 января 1974 г.

Изучена кинетика реакций бензиламина и его орто- и пара-замещенных производных ($R = OCH_3$, C_2H_5 , Br и NO_2) с 2,4-динитрохлорбензолом и п-толуолсульфохлоридом в тетрагидрофуране и этиловом спирте. Из корреляций $\lg k$ пара-замещенных бензиламинов с σ^0 рассчитаны значения σ^0 для п- C_2H_5 -группы и орто-заместителей. Найдено, что орто-нитрогруппа в молекуле 2,4-динитрохлорбензола стерически не затрудняет реакцию с орто-замещенными бензиламинами, а, наоборот, несколько ускоряет ее. Положительный эффект о- OCH_3 -группы зависит от природы растворителя. Параметры активации реакции бензиламинов с 2,4-динитрохлорбензолом в тетрагидрофуране близки для разных заместителей, а в реакции с п-толуолсульфохлоридом энергия активации равна нулю.

Вопрос о природе "орто-эффекта" изучался на многих реакциях ароматических и некоторых ариалифатических соединений, таких как этерификация кислот^{1,2,3}, гидролиз и сольволиз эфиров^{2,4,5,6} и др., при исследовании констант ионизации кислот⁷, ИК-спектров поглощения⁴ и химических сдвигов протонов в спектрах ЯМР^{8,9}. Сложный характер взаимодействия заместителя с реакционным центром объясняет большое варьирование значений

σ^0 в различных реакционных сериях и противоречивые выводы авторов о природе "орто-эффекта". Если Чепмен, например, рассматривает стерические константы заместителей E_s ^{1,10}, то Чартон считает, что стерическое влияние заместителей вообще отсутствует^{2,11}, либо проявляется в редких случаях⁸, относя все к различному электронному эффекту орто-и пара-заместителей,

который ошибочно принимается одинаковым⁷. Вместе с тем, такой подход не может объяснить, например, тот факт, что значения σ_o , выведенные из корреляций мета- и пара-заместителей, с изменением среды и температуры укладываются на отдельную прямую¹². Не исключено, что в данном случае проявляется взаимодействие между орто-заместителем и реакционным центром вне кольца через молекулы растворителя. Последнее, очевидно, играет важную роль в биохимических процессах.

Таким образом, для выяснения природы влияния орто-заместителей в различных типах реакций требуется постановка эксперимента.

В настоящей работе изучалась кинетика реакций бензилами-на и его орто- и пара-замещенных производных с электрофильными агентами. Такая жирноароматическая система интересна тем, что в ней в большой мере ослаблено взаимодействие через бензольное ядро между заместителем и реагирующей частью молекулы, но не исключено его осуществление вне кольца с возможным участием растворителя. Выбор заместителей (OCH_3 , C_2H_5 , Br , NO_2) был обусловлен, с одной стороны, различным электронным влиянием их на реакционный центр, а с другой, относительной близостью эффективных объемов этих групп. В качестве электрофильных реагентов были взяты п-толуолсульфохлорид (ТСХ) и 2,4-динитрохлорбензол (ДНХБ), что позволило сравнить действие пространственно-затрудненного и незатрудненного агента. Исследование кинетики реакции проводилось в этиловом спирте с ДНХБ при 20° и в тетрагидрофуране в температурном интервале $15-35^\circ$ для ДНХБ и $0-40^\circ$ для ТСХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензиламин марки "хч" перегоняли в вакууме.

о- и п-Бром и о- и п-метоксибензиламины получали превращением соответствующих броманилинов и анизидинов в нитрилы¹³, которые затем восстанавливали по¹⁴.

о- и п-Этилбензиламины получали нитрованием этилбензола¹⁵ с последующим разделением смеси изомеров в вакууме ~ 3 мм рт.ст. на колонке эффективность не менее 12 теоретических тарелок¹⁶. При этом верхняя и нижняя фракции содержали хрома-

тографически чистые о- и п-этилбензолы. Этиланилины, полученные при восстановлении по¹⁷ этилнитробензолов, превращали в нитрилы¹³ и далее в бензиламины¹⁴.

о- и п-Нитробензиламины были получены из нитробензилбромидов конденсацией с фталимидом калия в диметилформамиде¹⁸ с последующим гидролизом продуктов конденсации и выделением аминов¹⁹. о-Нитробензилбромид получали бромированием о-нитротолуола бромсукцинимидом²⁰, а п-нитробензилбромид – бромированием п-нитротолуола бромом²¹. В кинетических опытах использовались свежеперегнанные нитробензиламины.

Анализы бензиламинов на азот в пределах ошибок определения соответствовали рассчитанным.

п-Толуолсульфохлорид и 2,4-динитрохлорбензол кристаллизовали из эфира, их температуры плавления соответственно 68-69° и 51-52°.

Тетрагидрофуран очищали по²².

Этанол использовали 96% перегнанный.

Методика и обработка результатов измерений. Скорости исследуемых реакций контролировались по изменению концентрации хлор-иона титриметрически. При взаимодействии аминов с ДНХБ реакцию останавливали 1 н. HNO_3 , а в случае ТСХ – трифторуксусной кислотой с последующим добавлением воды при титровании. Кинетика реакций хорошо описывается уравнением второго порядка. Расчет констант производили по уравнению для равных концентраций в соответствии со стехиометрией реакции²³. Активационные и корреляционные параметры и погрешности рассчитывались по известным формулам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице I приведены бимолекулярные константы скорости реакций бензиламинов с ДНХБ и ТСХ в тетрагидрофуране и параметры активации с ДНХБ. При изучении кинетики взаимодействия бензиламинов с ТСХ в температурном интервале 0-40° обнаружено нулевое значение энергии активации, поэтому в таблице даны средние значения констант скоростей для этого интервала температур.

Константы скорости второго порядка реакции бензилами-

Таблица I

Бимолекулярные константы скорости ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)^х и параметры активации реакции бензиламинов с 2,4-динитрохлорбензолом и п-толуолсульфохлоридом в тетрагидрофуране

Заместитель	ТСХ	ДНХБ					
	$k_2 \cdot 10^3, 0-40^\circ$	$k_2 \cdot 10^3, 15^\circ$	$k_2 \cdot 10^3, 25^\circ$	$k_2 \cdot 10^3, 35^\circ$	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$-\Delta S^\ddagger \text{ э.е.}$	$\lg A$
H	253±6	1,75±0,03	2,97±0,03	5,10±0,08	9,5	40,2	4,44
п-ОСН ₃	609±10	2,72±0,03	4,62±0,06	7,58±0,07	9,0	41,0	4,27
3+ п-С ₂ H ₅	440±8	2,25±0,02	3,86±0,06	6,46±0,07	9,3	40,4	4,41
п-Br	103±3	0,752±0,008	1,29±0,02	2,16±0,03	9,3	42,5	3,93
п-NO ₂	22,0±0,6	0,238±0,003	0,410±0,011	0,704±0,006	9,5	44,1	3,58
о-ОСН ₃	797±16	5,11±0,09	9,12±0,12	15,7±0,4	9,9	36,6	5,22
о-С ₂ H ₅	341±10	1,43±0,02	2,58±0,04	4,25±0,08	9,5	40,5	4,38
о-Br	39±1	0,411±0,008	0,73±0,01	1,30±0,01	10,2	40,6	4,35
о-NO ₂	19,2±0,6	0,217±0,003	0,398±0,006	0,693±0,005	10,2	41,8	4,08

х) Среднеарифметические значения констант (из 2-3 измерений) даны со среднеквадратичными отклонениями.

нов с ДНХБ в этаноле при 20° приведены в табл. 2. Использование ТСХ в этих условиях оказалось невозможным из-за взаимодействия его с растворителем.

Таблица 2

Бимолекулярные константы скорости (л·моль⁻¹·сек⁻¹)
реакции бензиламинов с 2,4-динитрохлорбензолом
в этиловом спирте, 20°.

Замести- тель	$k_2 \cdot 10^3$	Замести- тель	$k_2 \cdot 10^3$
o-OCH ₃	1,05±0,02	p-OCH ₃	0,433±0,007
o-C ₂ H ₅	0,283±0,007	p-C ₂ H ₅	0,371±0,005
o-Br	0,177±0,005	p-Br	0,204±0,004
o-NO ₂	0,87±0,02	p-NO ₂	0,842±0,007
H	0,329±0,006		

Логарифмы констант скоростей реакций пара-замещенных бензиламинов с ДНХБ и ТСХ в тетрагидрофуране и спирте хорошо коррелируются уравнением Гаммета с применением индукционных постоянных σ^0 Тафта (при построении корреляционных зависимостей в спирте были взяты уточненные Маремяз и Пальмом значения σ^0 ⁵, а в тетрагидрофуране - полученные для растворителей, не содержащих гидроксильных групп²⁴). Более низкое значение коэффициента корреляции для реакции с ТСХ (табл. 3) объясняется, по-видимому, большими погрешностями в определении k_2 из-за высоких скоростей этой реакции.

На основании полученных корреляционных параметров были рассчитаны σ^0 для p-C₂H₅-группы и исследуемых орто-заместителей, что позволило сравнить действие пространственно-затрудненного и незатрудненного электрофильных агентов, а также влияние среды на значение σ^0 орто-заместите-

Таблица 3

Параметры корреляционных уравнений для реакции бензиламинов с 2,4-динитро-
хлорбензолом и п-толуолсульфохлоридом^{х)}

Агент	Раствори- тель	t°	$lg k_0$	ρ	r	S
ТСХ	Тетрагидрофуран	0-40 ⁰	-0,537	-1,58±0,11	0,995	0,075
ДНХБ	"	15 ⁰	-2,769	-1,195±0,053	0,998	0,036
"	"	25 ⁰	-2,538	-1,187±0,051	0,998	0,035
"	"	35 ⁰	-2,314	-1,173±0,057	0,998	0,039
"	Этанол	20 ⁰	-3,480	-0,736±0,025	0,999	0,019

^{х)} $n=4$

Таблица 4

Значения констант σ° , вычисленные из корреляций

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \sigma^\circ_{\text{п}}$$

Заместитель	Тетрагидрофуран					Этанол
	ДНХБ				ТСХ	ДНХБ, 20°
	15°	25°	35°	$\sigma^\circ_{\text{среднее}}$	0-40°	
$\text{п-C}_2\text{H}_5$	-0,10	-0,11	-0,11	-0,11	-0,11	-0,066
o-OCN_3	-0,40	-0,42	-0,43	-0,42	-0,28	-0,11
$\text{o-C}_2\text{H}_5$	0,064	0,042	0,049	0,052	-0,044	0,092
o-Br	0,52	0,51	0,49	0,51	0,55	0,37
o-NO_2	0,75	0,73	0,72	0,73	0,75	0,58

лей (табл. 4).

Анализируя приведенные данные, интересно отметить тот факт, что значения σ^o для о- и п- NO_2 -групп в обеих реакционных сериях в тетрагидрофуране оказались практически одинаковыми (для п- NO_2 - 0,73, для о- NO_2 среднее значение также 0,73) и очень близкими в спирте (σ_p^o - 0,82; σ_o^o - 0,78). Вместе с тем для реакции щелочного гидролиза нитрофениловых эфиров п-толуолсульфокислоты в спирто-водной среде σ^o о- NO_2 составляет 0,995, а п- NO_2 - 0,88⁶. Отсутствие такой разницы в нашем случае связано, вероятно, с влиянием близко расположенной о- NO_2 -группы на реакционную аминогруппу (возможно, через Н-связь), тем самым ожидаемый эффект замедления скорости реакции о-нитробензиламина по сравнению с его п-изомером нивелируется. Параметры активации реакции бензиламинов с ДНХБ в тетрагидрофуране близки для различных заместителей.

Небольшие различия в значениях σ^o для о-заместителей, полученные при действии на бензиламины двумя электрофильными агентами связаны, возможно, с влиянием о- NO_2 -группы электрофильного агента, что особенно заметно в случае о-метоксибензиламина.

Полученное нами значение σ^o для о- OCH_3 -группы в спиртовой среде очень сильно отличается от найденного другими авторами для реакции гидролиза фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты в спирто-водной среде (-0,68 по сравнению с -0,067⁶). Возможность образования слабой Н-связи между о- OCH_3 и NH_2 -группами амина, в отличие от замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты, и природа примененного растворителя, по-видимому, объясняют это явление. Более высокий положительный "орто-эффект", наблюдаемый при переходе от тетрагидрофурана к спирту в реакции с ДНХБ (что видно даже из простого сравнения соотношений k_o / k_n : 1,97 для тетрагидрофурана и 2,42 для спирта) говорит о том, что становится заметнее передача влияния о- OCH_3 -заместителя на реакционный центр вне бензольного ядра через растворитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. B. Chapman, M. G. Rodgers, J. Shorter, J. Chem. Soc., B, 1968, 157, 164.
2. M. Charton, J. Am. Chem. Soc., 91, 619, 624 (1969).
3. J. Roberts, R. Carboni, J. Am. Chem. Soc., 77, 5554 (1955).
4. В. А. Пальм, Основы количественной теории, Л., Химия, 1967 г.
5. В. М. Маремьяэ, В. А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 1 (вып. 2), 85 (1964).
6. В. М. Маремьяэ, Ю. Б. Асенбуш, Реакц. способн. орг. соедин., 2 (вып. 1), 83 (1965).
7. M. Charton, J. Am. Chem. Soc., 91, 6649 (1969).
8. M. Charton, J. Org. Chem., 36, 266 (1971).
9. M. T. Tribble, J. G. James, J. Am. Chem. Soc., 91, 379 (1969).
10. N. B. Chapman, J. R. Lee, J. Shorter, J. Chem. Soc., B, 1970, 755.
11. M. Charton, J. Org. Chem., 34, 278 (1969).
12. В. М. Маремьяэ, В. А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 2, № 3 (5), 192, 209 (1965).
13. Препаративная органическая химия, М.-Л., Химия, 1964 г., стр. 480.
14. Houben Weyl XI, I, 550.
15. О. Владыччик, Л. Беспалова, П. Кочергин и др., ЖПХ, 32, 2550 (1959).
16. О. Владыччик, П. Кочергин и др., ЖПХ, 32, 1830 (1959).
17. Общий практикум по органической химии, М., Мир, 1965 г., стр. 512.
18. J. Sheehan, W. Bolhofer, J. Am. Chem. Soc., 72, 2786 (1950).
19. С. Е. Смирнова-Замкова, К. А. Корнев, Г. А. Чернявская, Укр. хим. ж., 29, 459 (1963).
20. N. Kornblum, D. Iffland, J. Am. Chem. Soc., 71, 2141 (1949).
21. Синтезы органических препаратов, 2, 368 (1949).
22. Лабораторная техника органической химии, М., 1966 г., стр. 602.
23. A. Fischer, R. Hickford, G. Scott, J. Vaughan, J. Chem. Soc., B, 1966, 466.
24. R. W. Taft Jr., J. Phys. Chem., 64, 1805 (1960).

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕНЗТИАЗОЛИЛ-2-СУЛЬФЕНИЛАМИДА
С АЛЬДЕГИДАМИ

В.А.Игнатов, Р.А.Акчурина, Н.М.Ромм

Научно-исследовательский институт химикатов для полимерных материалов (НИИХИМПОЛИМЕР).

Поступило 21 января 1974 г.

Изучена кинетика взаимодействия бензтиазолил-2-сульфениламида с альдегидами в смеси диоксана с водой.

Показано, что между константами скорости реакций и электрофильными свойствами альдегидов имеется линейная зависимость. В случае ароматических альдегидов константа скорости коррелируется с σ Гаммета. Вычислены параметры активации E и $\lg A$, проверено соблюдение изокINETической зависимости. На основании полученных кинетических данных предложен механизм реакции.

В последнее время N -алкилиденсульфениламиды нашли широкое применение в качестве ускорителей вулканизации при производстве многослойных изделий (1). В связи с этим в литературе появилось большое число примеров синтеза ряда производных N -алкилиден и N -арилиденбензтиазолил-2-сульфениламидов (2). Несмотря на практическую важность этой реакции, кинетика ее не изучена.

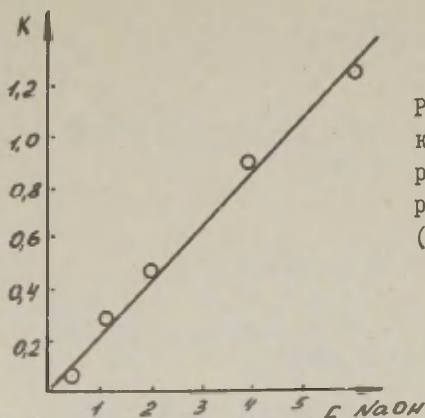


Рис. I. Зависимость констант скорости реакции от концентрации NaOH .
($\gamma = 0,9975$, $S_0 = 0,65$)

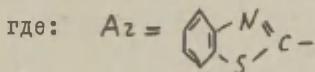
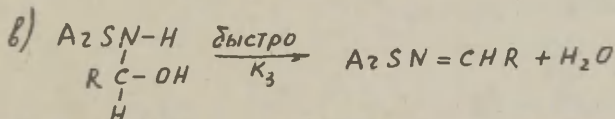
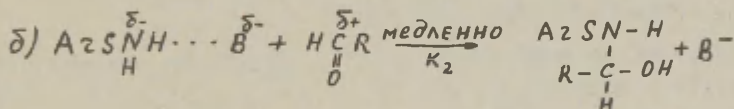
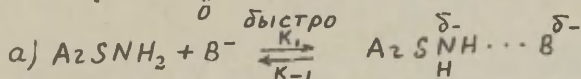
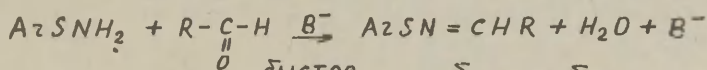
Из литературных данных известно, что взаимодействие аминов и амидов с альдегидами и кетонами катализируется как кислотами, так и основаниями (3,4). Из опубликованных ранее данных (5) видно, что кислоты не могут быть катализаторами реакции бензтиазолил-2-сульфениламидов с альдегидами, так как они сами взаимодействуют с сульфениламидами, давая побочные продукты (5).

Нами показано, что взаимодействие бензтиазолил-2-сульфениламида с альдегидами протекает в присутствии основания и скорость этой реакции зависит в большой степени от его силы. Без основания или в присутствии слабых оснований реакция протекает очень медленно. Так, например, константа скорости реакции фурфуrolа с бензтиазолил-2-сульфениламидом при 25° в смеси диоксана с водой без катализатора равна $0,0016$ л/моль.сек, в пиридине $0,0032$ л/моль.сек, а в присутствии едкого натра $40,62$ л/моль.сек; т.е. в присутствии сильного основания возрастает на четыре порядка.

Изучение порядка этой реакции в смеси диоксана с водой (28% H_2O) показало, что порядок реакции равен 2.

Нами исследовано влияние количества щелочи (NaOH) на константу скорости реакции. Как видно из рис. I, количество вводимого в реакцию едкого натра линейно влияет на величину константы скорости реакции. Экстраполяцией найдено значение K_{25} при $C_{\text{NaOH}}=0$, которая оказалась равной $0,0015 \text{ л/моль.сек.}$, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными ($K=0,0016 \text{ л/моль.сек.}$). Это указывает на то, что основание является катализатором этой реакции.

Полученные экспериментальные данные позволили нам предложить следующий механизм реакции бензтиазолил-2-сульфенил-амида с альдегидами:



Аналогичный механизм предложен для взаимодействия амидов карбоновых кислот с альдегидами (3).

При исследовании кинетики взаимодействия бензтиазолил-2-сульфениламида с альдегидами найдено, что константы скорости реакций зависят от электрофильных свойств последних (табл. I).

Между константами скорости реакции и электрофильными свойствами альдегидов, за величину которых мы принимали $\rho_K A$ соответствующих кислот, имеется линейная зависимость (рис.2). Линейная зависимость наблюдается и между величинами констант скорости реакций и σ Гаммета (рис.3). Введение в бензольное кольцо электронодонорных заместителей приводит к уменьшению, а электроноакцепторных к увеличению констант скорости реакции.

Анализ температурной зависимости констант скорости реакций показывает, что в изучаемом интервале температур ($10,5-35^\circ$) значение величин констант скорости хорошо описываются уравнением Аррениуса. Нами проверялась изокинетическая зависимость в координатах $\lg K - \frac{1}{T}$,

$$\lg A - E \quad \text{и} \quad \lg K_{T_2} - \lg K_{T_1}$$

для разных температурных пар. Во всех координатах (рис.4,5, 6) получены линейные зависимости.

(Во всех графиках номера точек соответствуют номерам соединений в таблице I).

Величина x из уравнения

$$\lg K_{T_2} = \text{const} + x \lg K_{T_1}, \quad T_2 > T_1$$

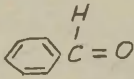
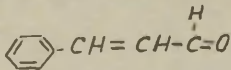
равняется $0,889 \pm 0,037$, $0,923 \pm 0,042$ и $0,898 \pm 0,035$ для температурных пар $10,5-35$, $10,5-25$, $18,0-35$, отношение $T_1/T_2 = 0,920$; $0,951$; $0,945$ соответственно. Изокинетическая температура равняется 1017°K , 774°K и 637°K , которые находятся в интервале $T_2 < \beta < +\infty$. Из линейных зависимостей в координатах $E - \lg A$ находим $\beta = 719^\circ\text{K}$ и $\lg K - \frac{1}{T}$ $\beta = 641^\circ\text{K}$.

Таким образом, используя три независимых метода, нашли значение $\beta = 757,6^\circ\text{K}$.

Таблица I

Кинетика реакции бензтиазолил-2-сульфениламида с альдегидами в диоксане с водой (28% воды)

(Соотношение концентрации бензтиазолил-2-сульфениламид : NaOH : альдегид равно 1:1:2)

№ п/п	Наименование альдегидов и их структурная формула	Концентрация сульфениламида, моль/л	pK _A	б Гаммета	Температура реакции, °C	Константа скорости, л/моль.сек.	Энергия активации, ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.		4.10 ⁻²	4,18	0	10,5	17,06±0,80	6,61±	14,57±
		2.10 ⁻²			18,0	23,12±1,56	0,35	0,59
		—			25,0	30,22±0,74		
	Бензальдегид	—			35,0	43,12±2,78		
2.		4.10 ⁻²			10,5	6,27±0,50	8,02±	16,09±
		2.10 ⁻²	4,44	—	18,0	9,25±1,17	0,58	0,99
		—			25,0	12,61±0,70		
	Коричный альдегид	—			35,0	19,52±1,17		

Продолжение таблицы I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3.	$\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$	$4 \cdot 10^{-2}$			10,5	$1,99 \pm 0,05$	$8,51 \pm$	$15,79 \pm$
		—	4,49	-0,268	18,0	$2,85 \pm 0,10$	0,41	0,71
	п-Метоксибензальдегид	$2 \cdot 10^{-2}$			25,0	$4,03 \pm 0,29$		
		—			35,0	$6,62 \pm 0,49$		
4.	$\text{CH}_3 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$ CH_3	0,15	5,026		10,5	$0,07 \pm 0,001$	$11,33 \pm$	$17,44 \pm$
		—		-0,83	18,0	$0,10 \pm 0,08$	0,88	1,50
	п-Диметиламинобензальдегид	—			25,0	$0,20 \pm 0,01$		
		—			35,0	$0,34 \pm 0,02$		

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9
5.	$ \begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $ <p>Фурфурол</p>	$2 \cdot 10^{-2}$ -"- -"- -"-	3,15	-	10,5 18,0 25,0 35,0	23,54 \pm 1,40 31,92 \pm 0,53 40,62 \pm 0,77 56,1 \pm 0,46	5,93 \pm 0,001	13,72 \pm 0,55
55 6.	$ \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O} $ <p>п-Хлорбенз- альдегид</p>	$1 \cdot 10^{-2}$ -"- -"- -"-	3,99	+0,227	10,5 18,0 25,0 35,0	20,00 \pm 1,31 26,06 \pm 1,73 37,50 \pm 2,83 51,65 \pm 2,92	6,93 \pm 6,17	15,29 \pm 0,29
7.	$ \text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O} $ <p>п-нитробенз- альдегид</p>	$2 \cdot 10^{-3}$	3,44	+0,778	25,0	1320 \pm 29,5	-	-

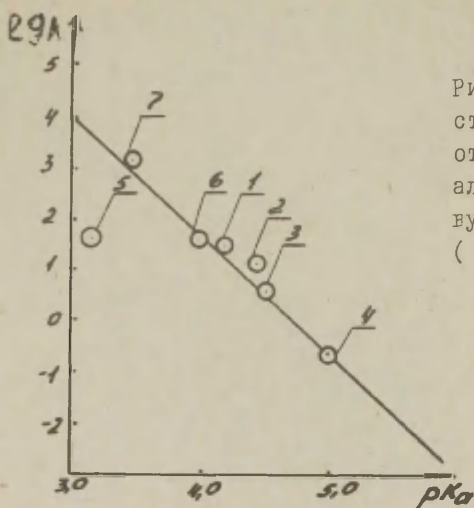
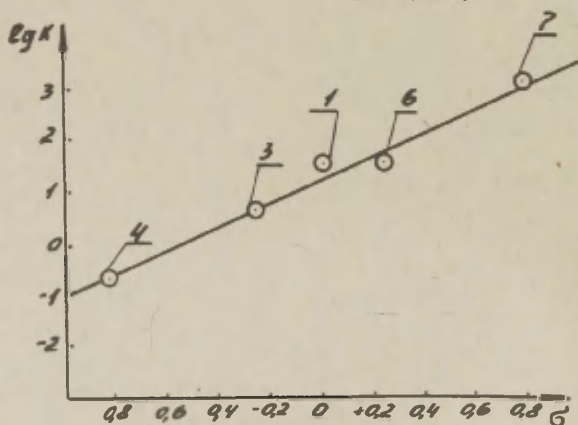


Рис.2. Зависимость кон-
станты скорости реакций
от электрофильных свойств
альдегидов (pK_A соответст-
вующих кислот) при 25°C
($\rho = 0,987$, $S_0 = 0,167$)

Рис.3. Зависимость
константы скорости
реакций от σ
при 25°C
($\rho = 0,994$,
 $S_0 = 0,045$)



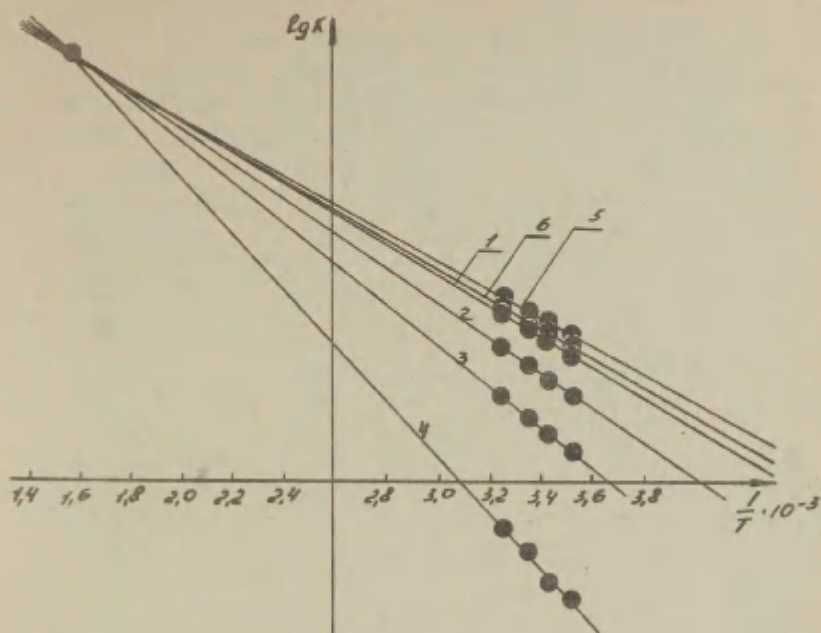


Рис.4. Зависимость $\lg K$ от $1/T$

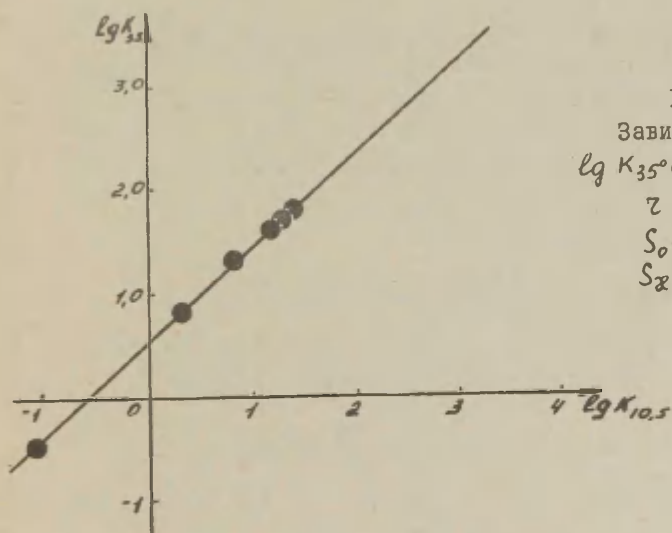


Рис.5
Зависимость
 $\lg K_{35}$ от $\lg K_{10,5}$
 $\tau = 0,999$
 $S_0 = 0,0191$
 $S_x = 0,0081$

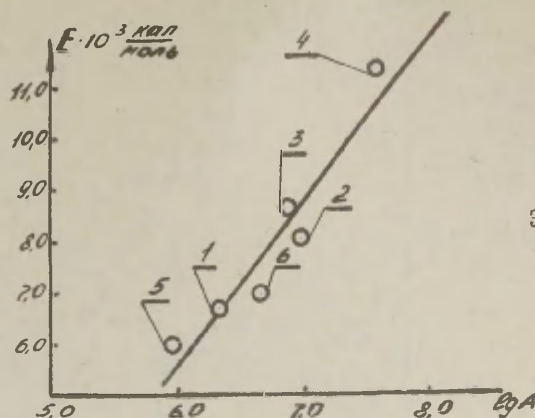


Рис.6
Зависимость
 $\lg A$ от E
 $r = 0,952$,
 $S_0 = 0,483$

Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что данная реакционная серия является изоэнтропийной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензтиазолил-2-сульфениламид получали по методу (6) с последующей многократной перекристаллизацией из толуола. Альдегиды и диоксан применяли марки ЧДА и очищали по методике (7).

Измерение концентрации реагирующих веществ определяли по образованию соответствующих *N*-алкилиденсульфениламидов, содержание которых определяли спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-4А при $\lambda_{max} = 330-365$ нм.

Порядок реакции определяли интегральным методом (8).

Расчет каталитической константы скорости реакции проводили по уравнению II порядка

$$K = \frac{1}{t(a-b)[NaOH]} \cdot \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a},$$

где a, b - начальные концентрации реагирующих веществ,

x - количество прореагировавшего вещества в единице объема в момент времени t ,

$[NaOH]$ - исходная концентрация катализатора.

Энергию активации рассчитывали методом наименьших квадратов (9), оценку точности вычисленных констант проводили по методу математической статистики (10). Расчет изокINETической температуры проводили по (11).

ЛИТЕРАТУРА

- I. Англ. пат. 909074, 1962 г.
2. Пат.США 2959573; РЖХим, 1962, ГП400;
J. A. Bazzler, K. J. Morgan, J. Am. Chem. Soc., 1957, 3072.
3. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин "Корреляционный анализ в органической химии", изд.Ростовского университета, Ростов, 1966, 35.
4. Е.Мюллер, Новые воззрения в органической химии, Москва, 1960, 288.
5. В.А.Игнатов, П.А.Пирогов, Н.В.Жоркин, Р.А.Акчурина, Обзор "Химия производных сульфеновых кислот (номенклатура, синтез, физические и химические свойства) Москва, НИИТЭХИМ (1970).
6. *N. Kharach, S. J. Potempa, H. L. Wehrmeister, Chem. Rev. 39, 269 (1946).*
7. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, Москва, 156 (1959).
8. К.Лейдлер "Кинетика органических реакций", изд. "Мир", Москва, 1966, 18.
9. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, Ленинград, 1963.
10. Методы анализа регрессий и корреляций, г.Рига, 1970.
- II. В.А.Палы "Основы количественной теории органических реакций, изд.Химия, Ленинград, 1967.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГРИНЬЯРА.

XI. Анизол

С. Вийрлайд, А. Туулметс

Тартуский государственный университет, Лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 7 февраля 1974 г.

Исследована кинетика реакции н.-пропилмагнийбромида с пинаколином в анизоле. На основании найденной зависимости псевдомономолекулярной константы скорости реакции от концентрации реактива Гриньяра сделан вывод, что анизол относительно слабо сольватирует пропилмагнийбромид. С привлечением ранее полученных экспериментальных данных показано, что влияние среды на скорость изученной реакции определяется полярностью, основностью и стерическим эффектом растворителя.

Влияние среды на реакционную способность реактивов Гриньяра относительно кетонов изучена в нашей лаборатории на модельной реакции н.-пропилмагнийбромида с пинаколином в разных растворителях¹⁻⁶. Накопленный экспериментальный материал позволил провести классификацию изученных растворителей на основании поведения растворенных в них алкилмагнийбромидов⁶. Были выделены два основных типа растворителей: тип этилового эфира — относительно слабосольватирующие растворители,

где реактив Гриньяра заметно ассоциирован, а зависимость псевдомономолекулярной константы скорости реакции от концентрации реактива Гриньяра в избытке приблизительно соответствует законам реакции второго порядка, и тип тетрагидрофурана, т.е. сильно сольватирующих растворителей, где реактив Гриньяра практически не ассоциирован, а кинетическая картина реакции в них соответствует тримолекулярному процессу.

С целью расширения и углубления наших знаний о влиянии среды на реакции магнийорганических соединений нами проведено кинетическое исследование упомянутой модельной реакции, т.е. реакции н.-пропилмагнийбромид с пинаколином в анизоле. Данные об ассоциации реактива Гриньяра или о положении равновесия Шленка в анизоле пока отсутствуют.

Зависимость псевдомономолекулярной константы скорости реакции от концентрации реактива Гриньяра, изображенная на рис. I, напоминает такие же зависимости в растворителях типа этилового эфира⁴. Следовательно, в анизоле реактив Гриньяра заметно ассоциирован и его следует отнести к растворителям, слабо сольватирующим магнийорганические соединения, по меньшей мере н.-пропилмагнийбромид. Этот результат согласуется с выводами, сделанными ранее на основании других экспериментальных фактов^{7,8}.

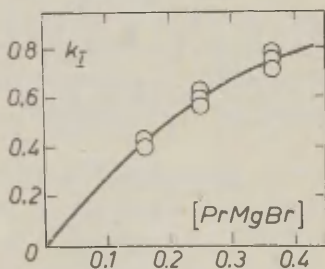


Рис. I
Зависимость псевдомономолекулярной константы скорости реакции (при 20°C) н.-пропилмагнийбромид с пинаколином в анизоле от концентрации реактива Гриньяра.

По скорости реакции н.-пропилмагнийбромид с пинаколином в изученных средах анизол занимает место между простыми

Таблица I

Псевдомономолекулярные константы скорости реакции пинаколина с 0,1 н. раствором н.-пропилмагнийбромида в разных растворителях при 20°C и константы, характеризующие растворители.

Растворитель	$k_I \text{сек}^{-1}$	γ^a	B^b	$E_S^{o'}$ в
Et_3N	1,6 ^Г	0,243	290	-4,4
Me_2NPh	0,8 ^Д	0,364	200	-2,0
PhOMe	0,28 ^Е	0,345	78	-1,7
Bu_2O	0,19 ^Д	0,296	129	-2,8
Et_2O	0,017 ^Д	0,345	129	-2,4
THF	0,003 ^Е	0,404	142	-0,9

^а функция Кирквуда от диэлектрической постоянной, $(D-1)/(2D+1)$.

^б мера основности, инфракрасный сдвиг $\Delta \nu_{\text{OD}}$ в CH_3OD при комплексообразовании с данным основанием; значения B взяты из⁹.

^в изостерические постоянные молекул растворителей⁹, за реакционный центр принят атом магния (ср.¹⁰).

^Г экстраполяция к температуре 20°C.

^Д интерполяция экспериментальных данных.

^Е экстраполяция на основании экспериментально определенной зависимости k_I от концентрации реактива Гриньяра.

эфирами и третичными аминами (табл. I). Ввиду различий порядков реакции, а также различной интенсивности ассоциации в различных средах, в частности при более высоких концентрациях, сравнение проведено на основании псевдомономолекуляр-

ных констант скорости реакции, экстраполированных или интерполированных к 0,1 н. раствору реактива Гриньяра. Исходные данные взяты из работ³⁻⁵.

Изыскание зависимостей между скоростью реакции и свойствами растворителя затруднено тем, что эффект растворителя осуществляется через несколько механизмов взаимодействия. Так, например, мы уже ранее подчеркнули⁴, что влияние специфической сольватации магнийорганического соединения состоит в изменении электрофильности атома магния, нуклеофильности органического радикала, а также положения равновесия Шленка. К этому следует добавить относительно сильное влияние полярности среды^{11,12}, интенсивность которого, в свою очередь, зависит от специфической сольватации^{11,13}.

В случае реакции дипропилмагния с пинаколином было обнаружено, что, после элиминирования влияния полярности среды, эффект специфической сольватации на скорость реакции, по меньшей мере в пределах данного набора растворителей, количественно характеризуется при помощи изостерических констант растворителей¹³. Этот результат, разумеется, не исключает существования более сложных зависимостей (множества механизмов взаимодействия), суммарный эффект которых в случае данного набора растворителей может коррелироваться, например, с константами E°_S . В последнем случае, однако, роль стерического эффекта молекулы растворителя, повидимому, следует считать наиболее существенным.

В случае же реакции н.-пропилмагнийбромидом реакционный центр стерически менее загроможден и поэтому можно ожидать появления, наряду со стерическим, также других эффектов растворителя.

Оказывается, что в пределах нашего набора данных (табл. I) интенсивность и направление влияния стерического эффекта растворителя проявляются в неявном виде. Правда, константы скоростей реакции в триэтилаmine, бутиловом и этиловом эфирах и тетрагидрофуране уменьшаются симбатно уменьшению констант E°_S , как и следовало бы ожидать на

основании прежних результатов¹³, однако логарифмы этих же констант скорости еще лучше коррелируются со значениями функции Криквуда для данных сред, причем знак регрессии опять-таки совпадает с ожидаемым (ср.¹²). Кроме этого, данные для диметиланилина (ДМА) и анизолы выпадают из корреляций.

Относительно специфической сольватации допустимо сравнение данных только для DMA, анизолы и этилового эфира, т.е. для растворителей, имеющие близкие или совпадающие значения диэлектрической постоянной. Согласно имеющимся представлениям о стерическом эффекте растворителя DMA должен занимать положение между анизолом и этиловым эфиром, однако на самом деле реакция в DMA идет быстрее чем в анизоле. Этот факт, вероятно, указывает на преимущественное влияние основности растворителя, причем с повышением последнего реакция ускоряется. В свете такой зависимости кажется возможным, что нуклеофильность карбанионного центра магнийорганического соединения является более определяющим для скорости реакции, чем электрофильность атома магния. Следует заметить, что этот вывод не совпадает с нашими представлениями о механизме влияния специфической сольватации, опубликованными ранее².

В случае простой зависимости реакционной способности от основности растворителя, выраженной в шкале постоянных В (см. табл. I и соответствующую сноску), этиловый эфир должен занять положение между DMA и анизолом. На деле же реакция в этиловом эфире протекает значительно медленнее, чем в остальных двух растворителях. Из сравнения значений констант k_0 для этих же растворителей вытекает, что, стерический эффект растворителя, по видимому, снижает скорость реакции. Можно предположить, что указанный эффект состоит в затруднении координации молекулы растворителя с субстратом, тем самым снижая эффективную основность растворителя.

Следует, однако, иметь в виду, что эффективная основность растворителя, а также, возможно, и его прямой стерический

ческий эффект определяют не только реакционную способность органомагниигалогенида и симметричного магнииорганического соединения, но и соотношение их концентраций путем смещения положения равновесия Штенка. Таким образом, количественная зависимость скорости реакции от свойств растворителя имеет, повидимому, очень сложную форму, а качественные выводы, сделанные выше, в частности, о физическом смысле зависимости от тех или других констант могут оказаться в некоторой степени ошибочными. С большей уверенностью можно только заключить, что влияние среды на скорость изученной реакции определяется полярностью, основностью и стерическим эффектом растворителя.

Экспериментальная часть.

Анизол обрабатывался твердым едким калием и перегонялся над металлическим натрием в атмосфере аргона. Собиралась фракция с темп. кип. 48°C при 10 мм рт.ст.

Реактив Гриньяра приготавливался обычным способом, фильтровался через стеклянный фильтр и разбавлялся до нужной концентрации. Все операции с реагентами и реактивом Гриньяра проводились в атмосфере чистого сухого аргона.

Кинетика реакции исследовалась по выделению тепла в ходе реакции так, как описано ранее³. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Таблица 2
Результаты кинетических измерений

Концентрация н.- PrMgBr г. экв./л	$k_T, \text{сек}^{-1}$
0,161	0,429
	0,397
0,248	0,632
	0,586
	0,575
0,362	0,771
	0,758
	0,713
0,540	0,789

Л и т е р а т у р а

- I. С.Касък, А.Туулметс, Реакц.способн.орг.соед., 4, №I(II), I63 (I967).
2. Ю.Асенбуш, А.Туулметс, там же, 4, №I(II), I74 (I967).
3. Ю.Коппель, Л.Маргна, А.Туулметс, там же, 5, №4(I8), IO4I (I968).
4. Ю.Коппель, М.Луук, А.Туулметс, там же, 6, №I(I9), 246 (I969).
5. Ю.Коппель, А.Туулметс, там же, 7, №4(26), II78 (I970).
6. Ю.Коппель, А.Туулметс, там же, 7, №4(26), II87 (I970).
7. R.Hamelin, Bull.soc.chim.Fr., 1961. 915.
8. P.Vink, Theses, Amsterdam, 1969.
9. I.A.Koppel, V.A.Palm, Ch.5 in "Advances in Linear Free Energy Relationships" Eds.N.B.Chapman and J.Shorter, Plenum Press., London and N.Y., 1972.
- IO. Ю.Коппель, С.Вайга, А.Туулметс, Реакц.способн.орг.соед., 7, №3(25), 898 (I970).
- II. Ю.Коппель, А.Туулметс, там же, 7, №3(25), 9II (I970).
- I2. Ю.Коппель, Я.Лойт, М.Луук, А.Туулметс, там же, 8, №4(30), II55 (I97I).
- I3. Ю.Коппель, А.Туулметс, там же, 9, №2(32), 399 (I972).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГРИНЬЕРА

XII. Реакция дифенилмагния с бензофеноном.

С. Вийрлайд, С. Куррикофф, А. Туулметс

Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и ката-
лиза, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 12 февраля 1974 г.

Исследована кинетика реакции дифенилмагния с бензофеноном в дибутиловом и диэтиловом эфирах, анизоле и тетрагидрофуране и в их смесях с н.-гептаном. Найдено, что логарифм константы скорости реакции линейно зависит от функции Кирквуда среды. Показано, что наклон этой прямой характеризует чувствительность реакции к изменению полярности среды. Зависимость указанной чувствительности от природы сольватирующего растворителя демонстрирует неаддитивность специфических и неспецифических эффектов среды. Значение чувствительности определяется, повидимому, эффективной основностью растворителя.

В настоящее время одним из наиболее актуальных вопросов физической органической химии является количественный учет эффектов среды. Известно большое количество попыток выразить влияние растворителя на скорость реакции или фи-

зические свойства органических соединений при помощи различных корреляционных уравнений (обзор в^I). Недавно Коппель и Пальм^I предложили общее уравнение, основанное на представлении о взаимодействии между растворителем и растворенным веществом посредством неспецифической сольватации (влияния полярности и поляризуемости растворителя) и специфической (электрофильной и нуклеофильной) сольватации. В некоторых случаях может проявляться также стерический эффект растворителя. Предполагается, что все перечисленные механизмы взаимодействия аддитивны, поэтому вклад каждого из них количественно учитывается соответствующим членом в упомянутом уравнении. При помощи своего уравнения авторам удалось удовлетворительно описать влияние среды на протекание большого количества разнообразных химических и физических процессов^I.

Следует, однако, подчеркнуть, что в случае достаточно сильного специфического взаимодействия между субстратом и растворителем образованные комплексы более естественно рассматривать как различные химические соединения с различающимися физическими свойствами, и, следовательно, с различными чувствительностями к влиянию неспецифической сольватации. Другими словами, в случае достаточно сильной специфической сольватации вряд ли можно рассчитывать на соблюдение аддитивности отдельных механизмов влияния растворителя. По данным Коппеля и Пальма аддитивный подход удовлетворительно применим в случае специфической сольватации через водородные связи, однако степень общности такого результата не вполне ясна.

Ю.Коппель и А.Туулметс нашли^{2,3}, что логарифм константы скорости реакции дипропилмагния с пинаколином в смесях н.-гептана с сольватирующим растворителем (этиловый эфир, тетрагидрофуран и т.д.) линейно зависит от функции Кирквуда диэлектрической постоянной среды. При этом оказалось, что наклон прямой (чувствительность к изменению полярности среды) резко изменяется при замене сольватирующего раст-

ворителя. На основании последнего было выдвинуто предположение, что в случае изученной реакции эффекты специфической и неспецифической сольватаций не аддитивны. Поскольку такой вывод имеет принципиальное значение, необходима его проверка на других примерах. Кроме того, корреляционный анализ кинетических данных для реакции дипропилмагния с пинаколином в разных средах показал, что в случае данной реакции наиболее существенным из специфических эффектов сольватации, влияющее на реакционную способность, является, повидимому, стерический эффект молекулы растворителя³. Естественно предположить, что в случае стерически менее загроможденных реагентов, по сравнению с указанной парой, можно ожидать появления, наряду со стерическим, также других эффектов растворителя.

Исходя из вышеприведенных соображений мы провели кинетическое исследование реакции дифенилмагния с бензофеноном в ряде сольватирующих растворителей, а также в их смесях с н.-гептаном.

При изучении реакций магниорганических соединений набор применимых растворителей ограничен из-за низкой растворимости реагентов, чрезмерной скорости реакции или недостаточной инертности растворителя. В ходе данной работы выяснилось, например, что дифенилмагниий недостаточно растворим в триэтилаmine и пиридине, а также в смесях диметиланилина с гептаном.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь .

Все операции с очищенными реагентами и растворами магниорганических соединений проводились в атмосфере чистого сухого аргона.

Растворы дифенилмагния. Растворы фенилмагниийбромиды в дибутиловом и диэтиловом эфирах готовились обычным способом и фильтровались через стеклянный фильтр. Медленно, при хорошем перемешивании, добавлялся небольшой (менее 10%)

избыток диоксана. После отстаивания прозрачный раствор отделился от осадка. Для приготовления растворов дифенилмагния в анизоле и тетрагидрофуране раствор в диэтиловом эфире отгонялся досуха, добавлялась небольшая порция соответствующего растворителя и снова отгонялась при пониженном давлении, затем остаток растворялся в данном растворителе. Полнота замены растворителя (до уровня следов) проверялась методом ГТХ после разложения пробы раствора водой. Растворы в смесях с н.-гептаном готовились весовым способом согласно ранее описанной методике². Непосредственно перед кинетическими измерениями растворы анализировались на содержание основного магния.

Растворители. Диэтиловый эфир сушился прокаленным хлористым кальцием и перегонялся над реактивом Гриньяра. Тетрагидрофуран, дибутиловый эфир и анизол обрабатывались твердым едким калий и перегонялись над металлическим натрием при пониженном давлении. Н.-гептан дважды перегонялся над натрием.

Кинетика реакции исследовалась по выделению тепла в ходе реакции так, как описано ранее⁴. Бензофенон вводился в реакционную смесь в виде раствора в соответствующем растворителе. Все кинетические исследования проводились при температуре 20⁰С в псевдомолекулярных условиях: избыток дифенилмагния составлял не менее 25 молей на моль кетона. Бимолекулярные константы k_{II} скорости определялись делением псевдомономолекулярных констант на молярную концентрацию дифенилмагния. Значения констант приведены в таблице I.

Таблица I

Значения констант скорости реакции дифенилмагния
с бензофеноном в разных средах

Сольва- тиру- ющий раств.	Содер- жание н.-геп- тана в объемн. %	Конц. Ph ₂ M М	Кол-во измере- ний	$k_I, \text{сек}^{-I}$	k_{II} л.моль ^{-I} сек ^{-I}
Bu ₂ O	-	0,060	3	0,553±0,021	9,23
Et ₂ O	-	0,142	3	0,623±0,051	4,38
	15	0,109	5	0,609±0,019	5,58
	29	0,104	3	0,809±0,026	7,78
	36	0,101	4	0,972±0,014	9,62
PhOMe	-	0,157	6	0,695±0,061	5,42
	25	0,142	7	0,861±0,027	6,06
	45	0,138	7	1,01 ±0,04	7,35
THF	-	0,166	4	0,0228±0,0007	0,138
	12	0,157	2	0,0266±0,0010	0,170
	21	0,154	2	0,0415±0,0010	0,270

Обсуждение результатов.

В случае реакции между дипольными молекулами при отсутст-
вии или постоянстве специфических эффектов растворителя
обычно наблюдается зависимость между логарифмом константы
скорости и функцией Кирквуда от диэлектрической постоян-
ной среды $(D-I)/(2D+I)$. В общем случае возможна зависи-
мость также от поляризуемости среды, выраженной в виде
функции от показателя преломления $(n^2-1)/(2n^2+1)^5$.

Логарифмы констант скоростей реакции в смесях эфир -
н.-гептан сопоставлялись с функцией Кирквуда, а также с
функцией от показателя преломления среды. Диэлектрические

постоянные и показатели преломления смесей вычислялись исходя из предположения аддитивности по объемным долям компонентов. Постоянные для чистых растворителей взяты из⁶.

Оказывается, что, как и в случае реакции дипропилмагния с пинаколином^{2,3}, в случае постоянства сольватирующей компоненты смешанного растворителя логарифм константы скорости данной реакции линейно зависит от полярности среды. Наклон указанной прямой (обозначенной через α , табл.2) существенно меняется при переходе от одного сольватирующего растворителя к другому. На рис. I изображена зависимость между константами скорости изученной реакции и функцией Кирквуда. Однако, аналогичный результат получается при сопоставлении тех же констант с поляризуемостью среды, поэтому на основании этих данных невозможно различать эффекты полярности и поляризуемости. Тем не менее, некоторые дополнительные факты, приведенные ниже, позволяют считать влияние полярности преобладающим.

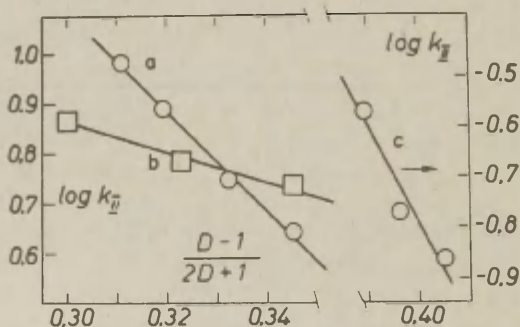
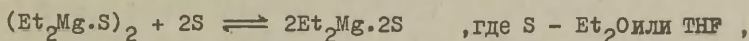


Рис. I

Зависимость $\log k_{II}$ от полярности среды реакции дифенилмагния с бензофеноном в системах сольватирующий растворитель - н.-гептан, а - диэтиловый эфир, в - анизол, с- тетрагидрофуран.

Весьма важно убедиться в том, что добавление инертного растворителя не вызывает смещения равновесий сольватации. Другими словами, нужно установить, не вызвано ли изменение скорости реакции изменением, например, степени ассоциации реагента.

Дюком⁷ исследовал равновесие



в бензоле. Найденные им константы равновесия позволяют рассчитать, что в 0,2M растворе диэтилмагния в системе диэтиловый эфир - 90 объемн.% н.-гептана еще 85% реагента находится в мономерной форме (в случае тетрагидрофурана 95%). Такой результат не согласуется с данными Эшби⁸ о заметном росте степени ассоциации магниорганических соединений, в том числе и диэтилмагния, с повышением их концентрации в диэтиловом эфире. Нет основания, однако, предположить, что повышение степени ассоциации в последних случаях вызвано только уменьшением концентрации эфира.

С другой стороны, если рост константы скорости реакции вызван изменением степени ассоциации реагента или смещением каких-либо других сольватационных равновесий, то такой эффект должен наблюдаться при добавлении любого инертного растворителя. В нашей лаборатории найдено⁹, что добавление дихлорметана к раствору этилмагнийбромида в диэтиловом эфире вызывает снижение скорости реакции с пинаколином, причем наклон линейной зависимости логарифма константы скорости от функции Кирквуда среды в пределах точности определения совпадает с наклоном, найденным для системы эфир - гептан.

Эти же данные позволяют судить также о том, какой из механизмов влияния неспецифической сольватации является преобладающим. Если изменение скорости реакции было бы вызвано изменением поляризуемости среды, то константа скорости рассмотренной реакции должна бы изменяться в одном

и том же направлении при добавлении к диэтиловому эфиру как н.-гептана так и дихлорметана, чего не наблюдается.

Следовательно, повышение скорости реакции вследствие добавления н.-гептана имеет место, скорее всего, за счет снижения диэлектрической постоянной среды, наклоны линейных зависимостей можно рассматривать как меры чувствительности скорости реакции к изменению полярности среды, а зависимость констант чувствительности (α , табл.2) от природы сольватирующего растворителя действительно демонстрирует неаддитивность специфических и неспецифических эффектов среды в случае магнийорганических соединений.

Константы скорости реакции в чистых растворителях (табл.1) не обнаруживают какой-либо явной зависимости от свойств растворителя.

Таблица 2

Чувствительность реакции к изменению полярности среды (α) и характеристики сольватирующих растворителей

Сольватирующий растворитель	α	B^a	$E_s^{0,1}$ б
Анизол	-3	78	-1,7
Диэтиловый эфир	-10	129	-2,4
Тетрагидрофуран	-20	142	-0,9

^a мера основности, инфракрасный сдвиг $\Delta\nu_{OD}$ в CH_3OD при комплексообразовании с данным основанием, значения B взяты из¹.

^б изостерические постоянные молекул растворителей¹, за реакционный центр принят атом магния.

Абсолютные значения констант α в табл.2 изменяются симбатно изменению основности растворителя, однако влияние стерического эффекта кажется подавляющим. Следовательно, можно предположить, что чувствительность реакции к изменению полярности среды определяется главным образом эффективной основностью сольватирующего растворителя, причем чувствительность тем выше, чем больше эффективная основность. Это согласуется с представлением о циклическом строении переходного состояния данной реакции¹⁰ (см. также обзор¹¹ и ссылки в нем). Действительно, если активированный комплекс реакции вследствие цикличности и меньшей сольватированности малополярен, разность полярностей исходного и переходного состояний, а следовательно и чувствительность реакции к изменению полярности среды тем больше, чем полярнее исходное состояние.

Л и т е р а т у р а

1. I.A.Koppel, V.A.Palm, Ch.5 in "Advances in Linear Free Energy Relationships". Eds.N.B.Chapman and J.Shor-ter Plenum Press. London and N.Y., 1972.
2. Ю.Коппель, А.Туулметс, Реакц.способн.орг.соед., 7, № 3(25), 911 (1970).
3. Ю.Коппель, А.Туулметс, там же, 9, №2(32), 399 (1972)
4. Ю.Коппель, Л.Маргна, А.Туулметс, там же, 5, № 4(18), 1041 (1968).
5. С.Г.Энтелис, Р.П.Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, Химия, М. 1973.
6. А.Вайсбергер и др., Органические растворители, И.Л., М. 1958.
7. J.Ducos, Bull.Soc.Chim.Fr., 1971. 3329.
8. F.W.Walker, E.C.Ashby, J.Am.Chem.Soc., 91, 3845 (1969).
9. Ю.Коппель, Я.Лойт, М.Луук, А.Туулметс, Реакц.способн. орг.соед., 8, № 4(30), 1155 (1971).

- Ю. С.Труувяля, А.Туулметс, Реакц.способн.орг.соедин.,
Ю, № I(35), 205 (1973).
- II. E.C.Ashby, Quart.Revs., 21, 259 (1967).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГРИНЬЕРА

XIII. Количественное описание эффектов среды.

А. Туулметс

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 10 мая 1974 г.

Обсуждена сущность неаддитивности эффектов среды в случае реакций магнийорганических соединений. Введено уравнение для описания влияния растворителя на кинетику этих реакций. Предложена математическая формулировка эффективной основности растворителя. Введено понятие показателя эффективной кислотности субстрата.

1. Введение

В течении последнего десятилетия опубликован целый ряд исследований, посвященных систематическому изучению влияния растворителя на реакционную способность¹⁻¹⁵ или физико-химические свойства¹⁶⁻¹⁹ магнийорганических соединений. Проведены также непосредственные исследования равновесий пересольватации²⁰⁻²¹.

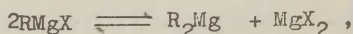
В упомянутых работах приводились качественные ряды растворителей, которые в большинстве случаев частично совпадают,

однако иногда имеют место и существенные различия в последовательности растворителей. Таким последовательностям при-
давалось значение ^{1-6, 10-12, 16, 18, 20, 21} рядов относительной сольватационной способности или относительной основности растворителей.

Уже то обстоятельство, что предложенные в литературе ряды растворителей заметно зависят от субстрата и процесса, из которого они определены, покажет, что не может быть и речи об абсолютной последовательности растворителей хотя бы только для магнийорганических соединений. Так, например, уже давно²² обращено внимание на то, что основность и сольватационная способность растворителя не являются перекрывающимися понятиями. Кроме того, показано, что ^{12, 13, 20, 21} стерический эффект растворителя существенным образом определяет его сольватационную способность, или, по меньшей мере, его влияние на реакционную способность или состояние магнийорганических соединений. В связи с тем понятно, что в определении последовательности растворителей существенную роль играет также стерический эффект субстрата и другие его свойства.

С другой стороны, показано ^{18, 24, 25}, что неспецифическая сольватация оказывает весьма сильное влияние на реакции магнийорганических соединений, по меньшей мере на реакции с кетонами. В связи с тем следует учесть, что предложенные исходя из реакционной способности ряды относительной сольватационной способности растворителей включают, кроме эффектов специфической сольватации, также и значительный вклад влияния полярности среды.

Очевидно, что в случаях, когда субстратом является органомгнийгалогенид, зависимость реакционной способности от среды особо сложно, так как наряду с непосредственными эффектами растворитель действует также путем смещения положения равновесия Шленка^{26, 27}



изменяя таким образом соотношение концентраций частиц с различной реакционной способностью.

Из вышеприведенного обсуждения видно, что качественная трактовка столь сложного комплекса явлений не может привести к однозначным результатам. Поэтому необходим количественный подход с точным разделением различных эффектов растворителей.

Известно большое количество попыток выразить влияние растворителя на скорость реакции или физические свойства органических соединений при помощи различных корреляционных уравнений (обзор в²⁸). Недавно Коппель и Пальм²⁸ предложили общее уравнение, основанное на представлении о взаимодействии между растворителем и растворенным веществом посредством неспецифической сольватации (влияния полярности и поляризуемости растворителя) и специфической (электрофильной или нуклеофильной) сольватации. В некоторых случаях может проявляться также стерический эффект растворителя. Предполагается, что все перечисленные механизмы взаимодействия аддитивны, поэтому вклад каждого из них количественно учитывается отдельно соответствующим членом в уравнении. В общем случае уравнение Коппеля-Пальма имеет следующий вид

$$A = A_0 + uY + rP + eE + bV + fE_S, \quad (1)$$

где A и A_0 — характеристики реакционной способности или физико-химического свойства соответственно в данном и стандартном растворителях, а остальные члены выражают вклады соответственно полярности, поляризуемости, электрофильной и нуклеофильной сольватации и стерического эффекта растворителя. При помощи своего уравнения авторам удалось удовлетворительно описать влияние среды на протекание большого количества разнообразных химических и физических процессов²⁸.

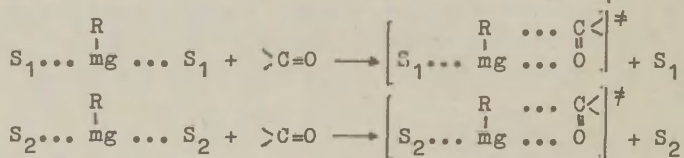
Из положенного в основу уравнения (I) принципа аддитивности вытекает, что чувствительность процесса к влиянию неспецифических эффектов среды должна быть постоянной независимо от интенсивности специфической сольватации. Однако при изучении кинетики реакций симметричных магнийорганических

соединений с кетонами в бинарных смесях электронодонорный растворитель - н.-гептан, где изменение диэлектрической постоянной среды при постоянстве специфической сольватации достигалось изменением добавки н.-гептана, было найдено^{24,29}, что чувствительность реакции к изменению полярности среды сильно зависит от природы сольватирующего растворителя. Таким образом было показано, что в данном случае механизмы взаимодействия между растворителем и растворенным веществом неаддитивны. Кинетические данные для реакции ди-пропилмагния с пинаколином хорошо описывались при помощи неаддитивного уравнения²⁴

$$\lg k = \lg k_0 + yY + \int E_S^{\alpha} + aYE_S^{\alpha'}, \quad (2)$$

где $Y = (D - 1)/(2D + 1)$, а E_S^{α} - изостерическая постоянная растворителя.

Причина неаддитивности эффектов среды может быть выявлена при детальном рассмотрении реакции магнийорганического соединения с кетоном в ряду растворителей S_1, \dots, S_n



Поскольку следует сравнить между собой только исходное и активированное состояния, ради простоты, равновесие перекорординации в схеме опущено.

Поскольку молекула растворителя, остающаяся в процессе активации при атоме магния может рассматриваться как переменный заместитель, молекулу растворителя, вытесняемую молекулой кетона, следует рассматривать как электроотрицательную уходящую группу. Из этого вытекает, что на самом деле рассматриваемый процесс представляет из себя в каждом растворителе S_i качественно новую химическую реакцию.

Можно также сделать общее заключение, что применение аддитивного корреляционного уравнения в ряду растворителей

допустимо только тогда, когда специфическая сольватация в ходе процесса не изменяется, или же, в обратном случае, возможно формально и приближенно если эффекты специфической сольватации достаточно слабы.

Из приведенной схемы также видно, что разность полярностей исходного и переходного состояний определяется сольватирующим растворителем, что в кинетике реакции отражается наличием зависимости чувствительности скорости реакции к изменению полярности среды от природы электронодонорной компоненты бинарной смеси или в более общем случае в неаддитивности специфических и неспецифических эффектов среды.

Для того, чтобы рассматривать данную реакцию в ряду растворителей S_1, \dots, S_n как единую реакционную серию, следует отказаться от требования аддитивности в терминах уравнения Коппеля-Пальма и ввести предположение об аддитивности в ином плане, т.е. предположить, что вклады молекул S_1 в суммарной свободной энергии комплекса аддитивны. Другими словами, следует предположить, что между молекулами растворителя в комплексе нет прямого или косвенного (например, через В-напряжения) взаимодействий или же такие взаимодействия пренебрежимо малы.

Тогда в случае, например, изученного примера, можно одновременно, раздельно и аддитивно рассматривать влияние одной молекулы S_1 как влияние заместителя и эффект другой молекулы S_1 как изменение специфической сольватации.

Разумеется, такое предположение имеет силу только в ограниченных пределах, поскольку в случае достаточно объемистых молекул сольватирующего растворителя вряд ли можно пренебречь их стерическим взаимодействием.

2. Вывод неаддитивного уравнения.

Неаддитивное уравнение можно формально вывести из уравнения Коппеля-Пальма добавлением всевозможных перекрестных членов. Так из уравнения (I), опуская член электрофильной

сольватации, а также член поляризуемости^{*}, получим

$$\lg k = \lg k_0 + \gamma Y + bV + \delta E_S + a_1 YV + a_2 YE_S + a_3 VE_S + a_4 YVE_S,$$

однако, не говоря уже о громоздкости уравнения, физический смысл постоянных a_1, \dots, a_4 остается неясным.

Для вывода менее формального неаддитивного уравнения исходим из тех же физических моделей взаимодействий между растворителем и растворенным веществом на которых основано уравнение Коппеля-Пальма и из предположения об отсутствии взаимодействия между сольватирующими молекулами растворителя.

В первом приближении можно пренебречь и непосредственным стерическим влиянием растворителя. Действительно (см. схему реакции), стерические взаимодействия между молекулой растворителя, не уходящей в ходе активации, и группой R в исходном и активированном состояниях, повидимому, мало различаются. В таком случае

$$\lg k = \lg k_0 + \alpha Y + \beta V^*, \quad (3)$$

где эффективная основность $V^* = f_1(V, E_S)$, чувствительность реакции к влиянию полярности среды $\alpha = f_2(V^*)$, а мера полярности среды, Y , может быть выражена, например, через функцию Кирквуда $(D-1)/(2D+1)$, (см.²⁸).

Исходя из меры электронодонорных свойств основания, V и шкалы изостерических постоянных растворителей E_S^{OI} (см.²⁸) примем для эффективной основности следующее выражение:

$$V^* = \varphi_0 + \varphi_1 V + \varphi_2 VE_S^{OI}. \quad (4)$$

Выражение (4) удовлетворяет естественным требованиям, чтобы а) при отсутствии стерических эффектов шкала V^* была линейно связана со шкалой V , и б) при стремлении электронодонорных свойств к нулю значение V^* приближалось к нулю или некоторой постоянной величине независимо от величины стерических эффектов. Член φ_0 может равняться нулю или постоян-

^{*} В случае реакций магнийорганических соединений из неспецифических эффектов среды имеет значение, повидимому, только эффект полярности²⁹.

ной величине в зависимости от выбора шкалы.

Предположим далее, что чувствительность скорости реакции к изменению полярности среды, α (обозначение, примененное уже в работах^{24,13,29}), линейно связана с эффективной основностью растворителя

$$\alpha = y_0 + \theta V^* \quad (5)$$

В выражении (5) y_0 и θ — величины, характерные для данной реакции.

Из соотношений (3), (4) и (5) получим

$$\lg k = A_0 + yY + bV + c_1 YV + c_2 V E_S^{O'} + c_3 Y V E_S^{O'}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} A_0 &= \lg k_0 + \beta \varphi_0 & c_1 &= \theta \varphi_1 \\ Y &= y_0 + \theta \varphi_0 & c_2 &= \beta \varphi_2 \\ b &= \beta \varphi_1 & c_3 &= \theta \varphi_2 \end{aligned} \quad (7)$$

Из равенств (7) видно, что при соблюдении уравнения (6) должны иметь место следующие соотношения между экспериментально определяемыми величинами

$$\frac{b}{c_1} = \frac{c_2}{c_3} = \frac{\beta}{\theta} \quad (8a)$$

$$\frac{b}{c_2} = \frac{c_1}{c_3} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \varphi^* \quad (8б)$$

и, следовательно,

$$b = \frac{c_1 c_2}{c_3} \quad (8в)$$

причем β/θ является характерной для данной реакции величиной, а φ^* , характерная субстрату, определяет шкалу эффективной основности растворителей по отношению к данному субстрату (ср. ур. (4)). Будем называть величину φ^* показателем эффективной кислотности (ПЭК).

3. Приложение к реакциям с кетонами.

Применение уравнения (6) в случае реакций магнийорганических соединений сопряжено с определенными трудностями.

Во-первых, возможный набор применимых растворителей относительно ограничен из-за низкой растворимости реагентов, чрезмерной скорости реакции или недостаточной инертности растворителя. Во-вторых, корреляция с помощью шестипараметрового уравнения требует очень точного и обширного экспериментального материала, который в настоящее время почти отсутствует. Следует еще добавить, что в случае растворителей, обычных для магнийорганических соединений (простые эфиры, некоторые амины) наблюдается хорошая корреляция между несколькими шкалами постоянных (произведений постоянных) в уравнении (6), что опять-таки может привести к ложным результатам.

По обсужденным выше причинам для проверки применимости уравнения (6) можно было использовать только два набора экспериментальных данных. Это кинетические исследования реакций дипропилмагния с пинаколином^{12,13,24} и дифенилмагния с бензофеноном²⁹, где измерения констант скоростей в чистых растворителях сопровождались с независимыми экспериментальными определениями констант чувствительностей α (см. ур. (3) и (5)) из зависимости

$$\lg k = \lg k_0 + \alpha (Y - Y_0), \quad (9)$$

где k_0 и Y_0 относятся к чистому растворителю, а k и Y к смесям донорный растворитель - Н.-гептан.

Из-за недостаточности данных и других причин приходилось работать почти без статистических степеней свободы, а предварительную верификацию уравнения (6) провести на основании соблюдения соотношений (8), разумности знаков и величин параметров и, по мере возможности, сравнения вычисленных и независимых экспериментальных данных, служащих эквивалентом статистических степеней свободы.

В качестве шкалы электронодонорных свойств растворителей (В) применялись инфракрасные сдвиги $\Delta \nu_{\text{ОН}}$ фенола при комплексобразовании с соответствующим основанием в четыреххлористом углероде³⁰. Шкала $\Delta \nu_{\text{рОН}}$ практически линейно связана с ранее известной шкалой $\Delta \nu_{\text{CH}_3\text{OD}}$, однако является

ся более точной и полной.

Для характеристики стерического эффекта молекулы растворителя применялись постоянные $E_S^{\sigma'}$, изостерические соответствующим E_S^{σ} заместителей, где гетероатом моделируется метиленовой или метиновой группировкой. E_S^{σ} — постоянные, освобожденные от вклада "гиперконъюгации" и связаны с постоянными E_S Тафта следующим образом³¹

$$E_S^{\sigma} = E_S - 0,33(3 - n_H) + 0,13n_C.$$

Значения B , $E_S^{\sigma'}$ и диэлектрических постоянных, использованные в расчетах, приведены в приложении (таблица 5).

Рассмотрим сначала реакцию дифенилмагния с бензофеноном. Исходные экспериментальные данные из работы²⁹ воспроизведены в таблице I.

Решением системы уравнений

$$\alpha_1 = y + c_1 B_1 + c_2 (BE_S^{\sigma'})_1 \quad (10)$$

с использованием данных для диэтилового эфира, тетрагидрофурана и анизолы находим y, c_1 и c_2 . Затем решаем систему уравнений (II) с данными для тех же растворителей

$$\lg k_{e1} = \lg k_{e0} + b_e B_1 + c_{3e} (BE_S^{\sigma'})_1, \quad (11)$$

где $\lg k_{e0} = A_0 + yY_e$, $b_e = b + c_1 Y_e$, $c_{3e} = c_2 + c_3 Y_e$,

и индекс e обозначает среду, диэлектрическая постоянная которой равняется таковой для диэтилового эфира. Величины $\lg k_{e1}$ вычислены из экспериментальных $\lg k_1$ согласно соотношению (9) с использованием экспериментально определенных значений

В результате получается уравнение (I2) для выражения зависимости скорости реакции дифенилмагния с бензофеноном (при 20°C) от эффектов среды

$$\begin{aligned} \lg k = & -2,76 + 11,0 Y + 0,041 B - 0,128 YB + 0,0068 BE_S^{\sigma'} - \\ & - 0,022 YBE_S^{\sigma'} \end{aligned} \quad (12)$$

Совпадение вычисленного из этого уравнения и экспериментально определенного значений константы скорости для дибутилового эфира (табл. I) можно считать вполне удовлетворитель-

ной, если учесть, что экспериментальная константа скорости, вероятно, занижена за счет ассоциации дифенилмагния, который в дибутиловом эфире ассоциирована в значительно большей степени, чем в остальных растворителях (ср.²³).

Таблица I
Реакция дифенилмагния с бензофеноном.

Раств.	$A_0 + \gamma Y$	$bB + c_2 BE_S^{O'}$	$c_1 YB + c_3 YBE_S^{O'}$	$lg k_{расч.}$	$lg k_{эксп.}$	$\alpha_{эксп.}$
Bu_2O	0,44	6,26	-5,52	1,17	0,96	...
$PhOMe$	1,02	4,56	-4,85	(0,73)	0,73	-3
Bt_2O	1,02	6,91	-7,26	(0,66)	0,64	-10
TNF	1,68	10,01	-12,55	(-0,86)	-0,86	-20

Соблюдение соотношения (8 в):

$$b = 0,041 \quad \text{и} \quad \frac{c_1 c_2}{c_3} = 0,040$$

также указывает на соблюдение уравнения (12). Одновременно с тем вытекает, что для дифенилмагния $\varphi^* = 5,9$ и для данной реакции $\beta/\theta = -0,32$. Исходя из знака α ($\alpha < 0$) можно ожидать, что $\theta < 0$. Из этого следует, что $\beta > 0$. Это означает, что в данной реакции ускоряющее влияние основности растворителя путем воздействия на центр нуклеофильности в субстрате, превосходит его тормозящее влияние через блокирование электрофильного центра у атома магния. Такой результат совпадает с наблюдениями о влиянии растворителя на такие процессы как алкильный обмен у металла, металлирование и др.^{2,32}.

Из таблицы I видно, что эффекты растворителя в качестве заместителя (3-ий столбец), а также эффект изменения числа специфической сольватации в ходе активации (4-ый столбец), сами по себе значительны, однако они в существенной степени взаимно компенсируются. Повидимому, этим и следует объяснить относительно слабые наблюдаемые эффекты среды в случае реак-

ций магнийорганических соединений с кетонами, нитрилами⁵ и алкинами^{3,4}.

В случае реакции дипропилмагния с пинаколином набор растворителей несколько шире (данные из работ^{12,13,24} в табл.2), однако значительная часть из используемых постоянных растворителей закоррелированы между собой. По этой же причине приведенная в работе¹³ корреляция по уравнению (2) может быть ложной (коэффициент корреляции для пары $E_S^{O'} - YE_S^{O'}$ $r = 0,987$).

Значения констант чувствительностей α были известны для диэтилового эфира, тетрагидрофурана и диметоксиметана, однако введение данных для последнего в расчеты привело к результатам, лишенным смысла. Поэтому система уравнений (IO) для диэтилового эфира и тетрагидрофурана была решена с выражением искомых величин относительно u , а система уравнений (II) была решена для диэтилового эфира, тетрагидрофурана и анизола. Далее, из сопоставления u -кратных $lg k_{расч.}$ с

Таблица 2

Реакция дипропилмагния с пинаколином.

Раств.	$A_o + uY$	$bB + c_2 YE_S^{O'}$	$c_1 YB + c_3 YE_S^{O'}$	$lg k_{расч.}$	$lg k_{эксп.}$	$\alpha_{эксп.}$	$\alpha_{расч.}$
iPr ₂ O	0,89	-1,71	3,05	2,23	2,37	...	+10
Bu ₂ O	0,85	1,85	-1,09	1,61	1,85	...	
Et ₂ O	0,91	2,74	-2,41	(1,24)	1,22	-6	(-6)
PhOMe	0,91	2,40	-2,45	(0,86)	0,86	...	
PhNMe ₂	0,93	5,51	-5,68	0,76	0,92	...	
THF	0,98	6,34	-8,08	(-0,76)	-0,81	-19	(-19)
(MeO) ₂ CH ₂				1,04 ^a	0,22	-15 ^a - 9 ^b	-9

^a D = 2,7 ; ^b D = 5.

экспериментальными значениями, можно было оценить, что $\gamma \approx 1,0$. Таким образом было найдено уравнение для зависимости скорости реакции дипропилмагния с пинаколином (при 20°C) от эффектов среды:

$$\lg k = 0,56 + 1,0 \gamma + 0,027 B - 0,096 \gamma B + 0,0082 \text{ВЕ}_S^{0'} - 0,030 \gamma \text{ВЕ}_S^{0'} \quad (13)$$

Совпадение вычисленных и экспериментальных констант скорости (табл. 2) только удовлетворительное, что обусловлено, повидимому, большими неточностями при определении параметров в уравнении (13).

Большое расхождение между вычисленными и экспериментальными данными для диметоксиметана можно объяснить неточным значением $D = 2,7$ в литературе²⁸. Действительно, если при вычислении из экспериментальных данных константы α (ур. (9)) пользоваться значением $D = 5$, оцененным исходя из $\lg k_{\text{эксп}}$ при помощи уравнения (13), то вычисленное (по ур. (10)) и экспериментальное значения α совпадают (табл. 2).

Соблюдение соотношения (8в) подтверждает соблюдение уравнения (13):

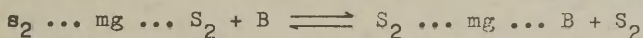
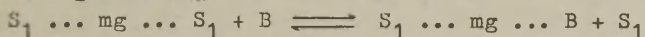
$$b = 0,027 \quad \text{и} \quad \frac{c_1 c_2}{c_3} = 0,026$$

Для дипропилмагния $\varphi^* = 3,3$ и для его реакции с пинаколином $\beta/\theta = -0,28$. Отсюда вытекают те же выводы, что и в случае реакции дифенилмагния с бензофеноном.

При переходе к диизопропиловому эфиру вычисленное по (10) значение α меняет знак (табл. 2). Сейчас невозможно судить, происходит ли это на самом деле, или же является следствием несоблюдения уравнения (13) для растворителей с особо большими стерическими эффектами. Экспериментальное определение α для реакции в диизопропиловом эфире затруднено большой скоростью процесса.

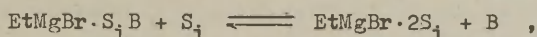
4. Некинетические примеры и эффективная основность растворителей.

В случае равновесия перекоординации в ряде растворителей S_1, S_2, \dots, S_n :



могут встречаться такие же проблемы неаддитивности механизмов влияния растворителя как и в случае кинетики реакции (§I). Однако в большинстве случаев, повидимому, разность полярностей комплексов $S_1 \dots mg \dots S_1$ и $S_1 \dots mg \dots B$ незначительна и при соблюдении предположения о пренебрежимости взаимодействием между лигандами S_1 в комплексе, молекула растворителя может рассматриваться как заместитель.

Так, например, константы равновесия²⁰



где B - (+)(S)-I-этокси-2-метилбутан, хорошо коррелируются по уравнению

$$\lg K = A_0 + bB + cBE_3^{\text{or}} \quad (14)$$

где, учитывая (3), (4), (6) и (7), $A_0 = \lg K_0 + \beta\varphi_0$.

$$b = \beta\varphi_1 \text{ и } c = \beta\varphi_2.$$

Результаты корреляции по уравнению (14) следующие:

Растворители - Et_3N , THF, BuOMe, Et_2O , Bu_2O

$$A_0 = -3,40 \pm 0,19$$

$$r = 0,999$$

$$b = (21,06 \pm 0,98) \cdot 10^{-3}$$

$$s = \pm 0,066 (\pm 3,7\%)$$

$$c = (3,28 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$$

Отсюда для этилмагнийбромида $\varphi^* = b/c = 6,4$, а для 2-метилтетрагидрофурана можно оценить (из константы равновесия²⁰) $E_S^{\text{or}} = -1,1$ (ср., для тетрагидрофурана $E_S^{\text{or}} = -0,9$).

В случае процессов, где специфическая сольватация не меняется, проблемы неаддитивности не возникают. Химический сдвиг α -протонов диэтилмагния¹⁹ коррелируется с характеристиками растворителей по уравнению

$$\delta = A_0 + yY + bB + cBE_S^{O'} \quad (15)$$

Результаты корреляции следующие:

Растворители - диоксан, THF, Et₂O, Bu₂O, iPrOEt, Et₃N, iPr₂O, Pr₃N.

$$A_0 = 36,3 \pm 7,6^\circ$$

$$y = -45 \pm 18$$

$$r = 0,998$$

$$b = 0,125 \pm 0,022$$

$$s = \pm 2,6 \quad (\pm 10\%)$$

$$c = 0,028 \pm 0,004$$

Отсюда для диэтилмагния $\varphi^* = b / c = 4,5$. На основании уравнения (15) и экспериментальных данных¹⁹ можно также оценить изостерическую постоянную для гексаметилфосфоротриамида $E_S^{O'} = -1,3$.

Знаки параметров y , b и c согласуются с тем, что большее экранирование ядра, т.е. рост основности лиганда в данном случае, смещает сигнал в более сильное поле, а полярный эффект среды приводит к смещению сигнала в сторону низкого поля³³. При корреляции тех же данных по уравнению типа (I) найдено^{28,34} $y > 0$ и $b > 0$, что трудно объяснить с физической точки зрения.

Зная показатель эффективной кислотности можно построить качественную шкалу основности растворителей относительно субстрата. В силу (4) можно написать

$$\frac{B^*}{\varphi_2} = \frac{\varphi_0}{\varphi_2} = \varphi^*B + BE_S^{O'} = B', \quad (16)$$

где B' выражена в условных единицах.

Так, например, используя найденное выше значение для диэтилмагния, можно вычислить шкалу основности растворителей (табл. 3), в точности воспроизводящую, за исключением небольшого смещения тетрагидропирана, последовательность растворителей, определенную на основании изучения равновесий пересольватации диэтилмагния в бензоле²¹. В таблице 3 представлены те монодентатные растворители из примененных в работе²¹, для которых имелись значения B и $E_S^{O'}$.

Тот факт, что на основании величины, определенной из эксперимента, можно было с хорошей точностью предсказать

δ_{C_2H} (Гц) отсчитаны от частоты тетраметилсилана¹⁹.

Таблица 3
Сравнение основности растворителей относительно
диэтилмагния

Растворитель	B'	Растворитель	B'
$1\text{Pr}_2\text{O}$	60	THF	960
Et_3N	70	2-Me-THF	970
Bu_2O	480	THF	1030
Et_2O	590	HMFT	1510
диоксан	780		

поведение другого набора оснований в совершенно различном процессе, является достаточным подтверждением принципиальной правильности количественного рассмотрения эффективной основности в виде уравнения (4).

Специальный интерес представляют показатели эффективной кислотности магниорганических соединений, собранные в таблице 4 и расположенные там в порядке снижения ПЭК. Последние четыре значения ПЭК рассчитаны в этой работе. Фенил- и метилмагнийбромиды размещены в таблице на основании рассуждений, приведенных ниже. Из сравнения данных в таблице 4 вытекает, как и ожидалось, что ПЭК тем больше, чем выше электроакцепторные свойства соединения и чем ниже стерические препятствия к координации с донором. Хотя следующей корреляции нельзя придавать общего значения, все же небезинтересно отметить, что

$$\varphi^* = 10,1 + 2,4E_S^{O'} + 0,6 \sum \sigma^*, \quad r = 0,995, \quad s = \pm 0,6$$

Роль эффективной кислотности субстрата при определении эффективной основности донора наглядно демонстрируется следующими рядами основностей, построенных для показательного набора соединений:

Таблица 4

Показатели эффективной кислотности магниорганических соединений и некоторые характеристики последних.

Соединение	φ^*	$E_S^{0, a}$	$\Sigma \sigma^{+0}$
PhMgBr	~ 7	...	3,6
MeMgBr	2,8
EtMgBr	6,4	-2,1	2,7
Ph ₂ Mg	5,9	-2,4	1,2
Et ₂ Mg	4,5	-2,4	-0,20
Pr ₂ Mg	3,3	-2,6	-0,23

^a изостерические постоянные, атом магния моделируется метиновой группой, за реакционный центр принят гетероатом донора;

⁰ сумма индукционных констант заместителей у атома магния.

EtMgBr

iPr₂O < PhOMe < Bu₂O < Et₂O < Et₃N < THF < PhNMe₂

Ph₂Mg

iPr₂O < PhOMe < Bu₂O < Et₃N \approx Et₂O < THF < PhNMe₂

Et₂Mg

iPr₂O < Et₃N < PhOMe < Bu₂O < Et₂O < THF < PhNMe₂

Pr₂Mg

Et₃N < iPr₂O < Bu₂O < PhOMe \approx Et₂O < PhNMe₂ < THF

Из приведенных рядов и значений ПЭК видна решающая роль стерических препятствий при кислотно-основном взаимодействии. Так, например, сильнейшее из рассмотренных оснований относительно протона - триэтиламин - является довольно слабым основанием для магниорганических соединений, а по мере снижения стерических требований субстрата постепенно смещается вправо по ряду основности.

Правдоподобность вышеприведенных рассуждений и рассчитанных рядов подтверждается также независимыми экспериментальными фактами.

При помощи уравнения (12) можно оценить, что комплекс триэтиламина с дифенилмагнием в диэтиловом эфире должен реагировать с бензофеноном 3-4 раза быстрее чем эфирный комплекс, а этот же комплекс в тетрагидрофуране около 35 раза быстрее соответствующего тетрагидрофуранового комплекса. Найдено³⁵, что добавки триэтиламина в мольных соотношениях 1:1 и 2:1 по отношению к дифенилмагнию в диэтиловом эфире и тетрагидрофуране практически не вызывают изменения константы скорости реакции. Следовательно, равновесия пересольватации в упомянутых системах не смещены в сторону образования триэтиламинового комплекса, что согласуется с рассчитанной последовательностью этих растворителей по основности.

Добавка триэтиламина в мольном отношении 1:1 к этилмагнийбромиду в диэтиловом эфире ускоряет реакцию с 1-гексином в 8,4 раза, а такая же добавка к метилмагнийбромиду увеличивает скорость этой же реакции в 136 раз³⁶. Отсюда следует, с одной стороны, что триэтиламин сольватирует эти субстраты сильнее диэтилового эфира, и, с другой стороны, что эффективная кислотность метилмагнийбромида выше, чем у этилмагнийбромида. В это же время триэтиламин не ускоряет реакцию 1-гексина с диэтилмагнием в диэтиловом эфире³⁶. Добавка триэтиламина (1:10) к фенилмагнийбромиду в диэтиловом эфире повышает скорость поглощения ацетилена в смеси в 1620 раз³⁷. В это же время эффект добавки триэтиламина к тетрагидрофурановому раствору незначителен³⁵. На основании вытекающей отсюда последовательности $\text{Et}_2\text{O} \ll \text{Et}_3\text{N} < \text{THF}$ можно оценить для фенилмагнийбромида $\varphi^* \leq 7$.

5. Приложение.

Таблица 5

Константы растворителей, использованные в этой работе.

Растворитель	D	B	E_S^{ov}
Анизол	4,33	155	-1,7
Гексаметилфосфотриамид	29,6	471	(-1,3) ^a
Дибутиловый эфир	3,06	285	-2,8
Диизопропиловый эфир	3,88	293	-4,3
Диметиланилин	5,02	422	-2,0
Диметоксиметан	2,7	223	-1,8
Диоксан	2,21	237	-1,2
Диэтиловый эфир	4,335	280	-2,4
Метилбутиловый эфир	...	263	-2,0
2-метилтетрагидрофуран	...	285	(-1,1) ^a
Тетрагидропиран	...	290	-1,2
Тетрагидрофуран	7,39	287	-0,9
Трипропиламин	2,36	650	-4,7
Триэтиламин	2,42	650	-4,4
Этилизопропиловый эфир	4,05	277	-3,3

^a оцененные в этой работе.

Л и т е р а т у р а .

1. C.Blomberg, J.Coops, Rec.Trav.Chim., 83, 1083 (1964).
2. L.I.Zakharkin, O.Yu.Okhlobystin, K.A.Bilevitch, Tetrahedron, 21, 881 (1965).
3. H.Hashimoto, T.Nakano, H.Okada, J.Org.Chem., 30, 1234 (1965).
4. J.H.Wotiz, G.L.Proffitt, J.Org.Chem., 30, 1240 (1965).
5. A.A.Scala, E.I.Becker, J.Org.Chem., 30, 3491 (1965).

6. Ю.Асенбуш, А.Туулметс, Реакц. способн. орг. соед.,
4, № I(II), I74 (I967).
7. A.Kirrmann, J.Rabesiaka, Bull.Soc.Chim.Fr., 1967, 2370.
8. C.Agami, Bull.Soc.Chim.Fr., 1967, 4031.
9. H.O.House, J.E.Oliver, J.Org.Chem., 33, 929 (1968).
10. С.В.Витт, Е.И.Христова, Изв.АН СССР, сер.хим., 1969, I780.
11. Ю.Н.Барышников, А.А.Квасов, А.И.Баталов, В.В.Риндина,
Ж.Орг.Х., 6, 2269 (I970).
12. Ю.Коппель, С.Вайга, А.Туулметс, Реакц.способн.орг.соед.,
7, № 3(25), 898 (I970).
13. Ю.Коппель, А.Туулметс, там же, 9, №2(32), 399 (I972).
14. D.Brodzki, C.Wakselman, L.Wartzki, Bull.Soc.Chim.Fr.,
1972, 1429.
15. С.Вийрлайд, А.Туулметс, Реакц.способн.орг.соед., II,
№ I(39), (I974).
16. A.Kirrmann, R.Hamelin, S.Hayes, Bull.Soc.Chim.Fr.,
1963, 1395.
17. E.G.Ashby, M.B.Smith, J.Am.Chem.Soc., 86, 4363 (1964).
18. B.Gross, Bull.Soc.Chim.Fr., 1967, 3605.
19. J.Ducom, C.r., 267 C, 1148 (1968).
20. P.Vink, Diss., Amsterdam, 1969.
21. J.Ducom, J.Organometal.Chem., 59, 83 (1973).
22. О.Ю.Охлобстин, Усп. химии, 36, 34 (I967).
23. P.Voorbergen, C.Blomberg, F.Bickelhaupt, J.Organometal.
Chem., 40, 225 (1972).
24. Ю.Коппель, А.Туулметс, Реакц.способн.орг.соед., 7,
№ 3(25), 9II (I970).
25. Ю.Коппель, Я.Лойт, М.Луук, А.Туулметс, там же, 8,
№ 4(30), II55 (I97I).
26. M.B.Smith, W.E.Becker, Tetrahedron, 22, 3027 (1966),
23, 4215 (1967).
27. D.F.Evans, V.Fazakerley, Chem. Commun., 1968, 974.
28. I.A.Koppel, V.A.Palm, Ch.5 in "Advances in Linear Free
Energy Relationships", Eds.N.B.Chapman and J.Shorter.
Plenum Press. London and N.Y., 1972.

29. С.Вийрлайд, С.Куррикофф, А.Туулметс, Реакц.способн. орг.соед., II, № I(39), (1974).
30. И.А.Коппель, А.И.Паю, там же, II, № I(39)', (1973).
31. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций. Изд. Химия, Ленинград, 1967.
32. T.Cuvigny, H.Normant, Bull.Soc.Chim.Fr., 1964, 2000.
33. Б.И.Ионин, Б.А.Ершов, ЯМР-спектроскопия в органической химии. Изд. Химия, Ленинград, 1967.
34. И.А.Коппель, У Международный конгресс по металлоорганической химии. Москва 1971, Тезисы докладов, т.1, 207.
35. С.Вийрлайд, В.Пяллин, А.Туулметс, Уч. зап. Тартуск. ун-та, (в печати).
36. J.H.Wotiz, C.A.Hollingsworth, R.E.Deeay, J.Org.Chem., 23, 228 (1958).
37. В.Пяллин, А.Ляэне, Уч. зап. Тартуск. ун-та, (в печати).

ЕДИНАЯ ШКАЛА ИНДУКЦИОННЫХ ПОСТОЯННЫХ σ^* ДЛЯ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ И ЗАРЯЖЕННЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ[†]

И.А.Кошпель, М.М.Карельсон

В.А.Пальм

Лаборатория химической кинетики и катализа,
Тартуский госуниверситет, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 7 февраля 1974 г.

Исходя из величин pK_a карбоновых кислот в воде (25°C) построена единая шкала σ^* -констант заряженных и электронейтральных заместителей.

Для кислот с заряженными заместителями учтены электростатические поправки.

Новая шкала индукционных постоянных использована для корреляции констант равновесия ряда реакционных серий.

В большинстве модельных реакциях, используемых для определения σ^* -констант заместителей, реакционный центр либо в исходном, либо в конечном (переходном) состоянии обладает ионным зарядом. Этим обусловлены некоторые специфические затруднения, мешающие построению единой универсальной шкалы индукционных постоянных заряженных и электронейтральных заместителей.

В работе² указан принципиальный путь для решения этой задачи, заключающийся во внесении в брутто-константы скорости или равновесия, для реакции с участием соединений с

[†] Основные результаты настоящей работы кратко изложены в сообщении¹.

заряженными заместителями, поправок на внутримолекулярное электростатическое взаимодействие между заместителем и реакционным центром, если оба они несут ионные заряды.

Используя указанные принципы, в работе^I кратко описана процедура построения единой для заряженных и электронейтральных заместителей шкалы σ^* -постоянных, исходя из данных для некоторых равновесных процессов, в первую очередь диссоциации карбоновых кислот и замещенных ионов аммония в воде. Там же приведены некоторые результаты применения указанной шкалы в целях корреляции данных для таких процессов, как диссоциация спиртов и тиолов и дегидратация гидратов альдегидов и кетонов.

В работе^I основное внимание было обращено проблеме доказательства существования универсальной постоянной индукционного взаимодействия (α^*) и определению ее численного значения. В настоящем сообщении дается более подробное освещение методики и результатов обработки экспериментальных данных, послуживших основой для выводов, сделанных в работе^I.

Чтобы не быть связанным с какой-либо существующей шкалой индукционных постоянных заместителей, а также в связи с возможностью проверки соблюдения, в пределах каждого данного процесса, постоянства индукционной проводимости атома углерода ($Z^*_{CH_2}$), первичная обработка данных для соединений типа $X(CH_2)_nY^{*2}$ осуществлялась согласно уравнению³:

$$\log K_{n+1} = (\log K^{\circ}_{n+1} - Z^*_{CH_2} \log K_n) + Z^*_{CH_2} \log K_n \quad (1)$$

где K_{n+1} и K_n — константы равновесия (скорости) для соединений с $n+1$ и n метиленовыми звеньями между X и Y , K°_{n+1} и K°_n — то же в случае стандартного X .

* X и Y отображают варьируемый заместитель и реакционный центр, соответственно.

Обработка* данных из Таблиц I и 2 для серий диссоциации карбоновых кислот и замещенных ионов аммония в воде (см. рис. 1-3) приводит к выводу о том, что значения pK_a как для электронейтральных, так и заряженных заместителей подчиняются единой зависимости в координатах уравнения (I), если в случае последних учтена электростатическая поправка**.

Таблица 1А

Экспериментальные значения⁴ pK_2 диссоциации карбоновых кислот $X(CH_2)_nCOOH$ в воде при 25° (электронейтральные заместители)

X	n	pK_a	X	n	pK_a	X	n	pK_a
I. H	1	4,75	7. Cl	1	2,85	10. $CHCl_2$	0	1,29
	2	4,87		2	4,08	11. CF_3	0	-0,3 ^a
2. Me	0	4,75		3	4,52		1	3,03
	1	4,87		4	4,70	12. CCl_3	0	-0,89
3. $CH=CH_2$	1	4,35	8. Br	1	2,90	13. OH	1	3,83
4. $C=CH$	2	3,32		2	4,01		2	4,51
	3	4,21		3	4,64		3	4,72
	4	4,60		4	4,77	14. OMe	1	3,57
5. Ph	1	4,31	9. J	1	3,16		2	4,46
	2	4,66		2	4,09		3	4,68
	3	4,76		3	4,64	15. OEt	1	3,60
6. F	1	2,7		4	4,77		2	4,40

* Корреляционная статистика приведена в работе^I.

** Интересно, что найденная для серии диссоциации карбоновых кислот величина $Z^*_{CH_2} = 0.350 \pm 0.012$ весьма близка к использованным в литературе значениям 0.36⁸ и 0.388³. Величины $Z^*_{CH_2}$ для серий диссоциации замещенных ионов аммония (0,47-0,55^I), однако, отличаются от этих величин и согласуются со значениями для этих серий, ранее приведенными в литературе^{3,9,10}.

(Продолжение к табл. IА)

X	n	pK _a	X	n	pK _a	X	n	pK _a
16. OPh	1	3,17	20. NO ₂	1	1,65	27. SiMe ₃	1	5,29
	2	4,32		2	3,79		2	4,91
17. COOH ^б	0	1,57	21. ONO ₂	1	2,26			
	1	3,15	22. SH	1	3,68			
	2	4,17		2	4,34			
17a. COOH ^{б,в}	1	3,67	23. SCN	1	2,58			
18. COOMe(Et)			24. SOCF ₃	1	2,06			
	1	3,35	25. SO ₂ Ph	1	2,44			
19. CN	1	2,47	26. SO ₂ CF ₃	1	1,88			
	2	3,99						
	3	4,44						

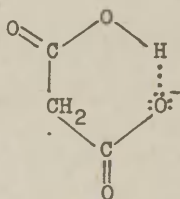
^а Вычисленная согласно аддитивной схеме величина pK_a = -1.40.

^б Учтена статистическая поправка + log 2.

^в С учетом поправки (+0,52) на внутримолекулярную Н-связь в моноанионе кислоты (см. текст).

Кажущимися исключениями являются точки, соответствующие первой и второй ступеням диссоциации малоновой кислоты.

Равные по абсолютной величине и обратные по знаку отклонения указанных точек от прямой, проведенной через остальные точки, явно свидетельствуют о наличии внутримолекулярной водородной связи в моноанионе малоновой кислоты:



Последняя ответственна за усиление этой кислоты в первой и ослабление во второй ступенях диссоциации. Поэтому ясно, что с учетом поправок на эту водородную связь COOH и

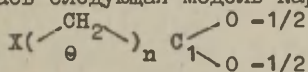
Таблица 1Б

Экспериментальные значения⁴ pK_a диссоциации карбоксильных кислот $X(CH_2)_nCOOH$ в воде при 25° (заряженные заместители), расстояния r между заряженными заместителем X и реакционным центром, электростатические вклады^{a,6} $\Delta pK_a \text{ el.st.}$ и индукционные составляющие $\Delta pK_a^{\text{ind}} = pK_a - \Delta pK_a \text{ el.st.}$ в брутто-значениях pK_a .

X	n	pK_a	$r, \text{\AA}$	$\Delta pK_a \text{ el.st.}$	ΔpK_a^{ind}	
28. COO^-	Г	0	3,98	3,0	-1,00	2,98 а
		1	5,40	3,8	-0,79	4,61 $pK_a \text{ el.st.} =$
28a. COO^-		1				4,09 $Ne^2 Z_X \left[\frac{Z_{Y'}}{r_{XY'}} - \frac{Z_Y}{r_{XY}} \right]$
29. NH_3^+		1	2,35	3,4	0,88	3,23
		2	3,55	4,4	0,68	4,23
		3	4,03	5,6	0,54	4,57 где для равновесия
30. $NMeH_2^+$		1	2,35	3,4	0,88	3,23 $X(CH_2)_n Y \rightleftharpoons X(CH_2)_n Y'$
31. NMe_2H^+		1	1,95	3,4	0,88	2,83 Z_X, Z_Y и $Z_{Y'}$ заряд-
32. NMe_3^+		1	1,83	3,4	0,88	2,71 ности заместителя X ,
33. PBu_3^+		1	2,34	3,4	0,88	3,22 реакционного центра
34. PPh_3^+		1	1,77	3,4	0,88	2,65 в исходном и конеч-
35. SO_3^-		1	4,05	5,5	-0,55	3,50 ном состояниях, а
						r_{XY} и $r_{XY'}$ -
						расстояния между
						центрами зарядов за-
						местителя X и реак-
						ционного центра в
						исходном и конечном
						состояниях.

ϵ - макроскопическая диэлектрическая проницаемость растворителя

⁶ Принималась следующая модель карбоксилатного аниона:



заряд COO^- группы находится на расстоянии 0,72 Å от C_1 угол \ominus соответствует тетраэдрическому.

^в Межатомные расстояния взяты из⁵. Во всех случаях прини-

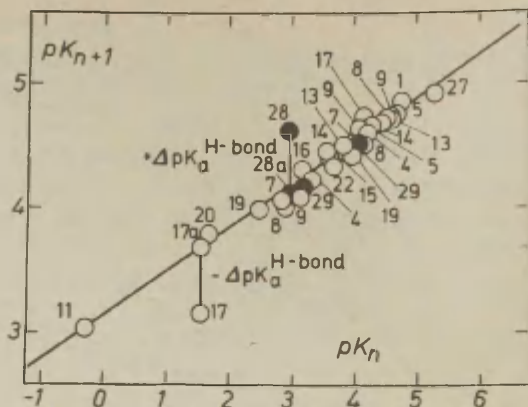


Рис.1. Зависимость $\log K_{n+1}$ от $\log K_n$ для диссоциации карбоновых кислот в H_2O при 25° . Нумерация точек соответствует Табл. 1А и 1Б. Заполненные кружки - заряженные заместители.

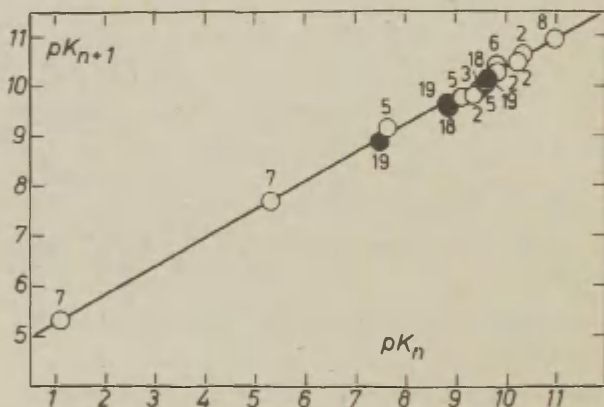
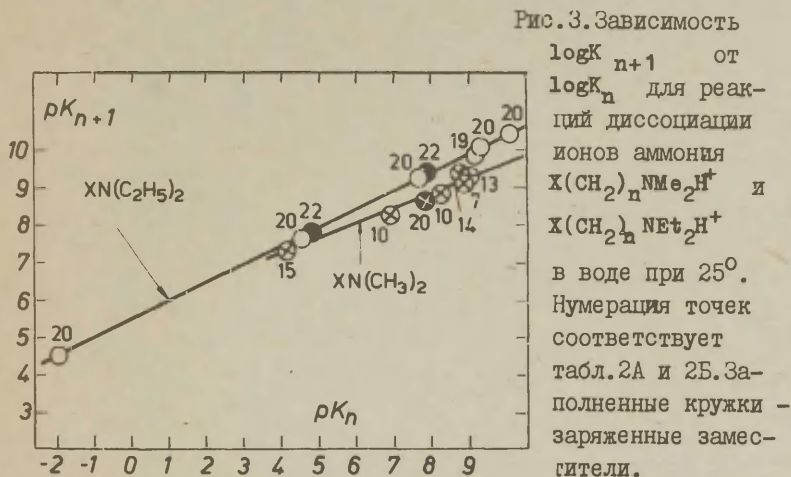


Рис.2. Зависимость $\log K_{n+1}$ от $\log K_n$ для реакции диссоциации ионов аммония $X(CH_2)_nNH_3^+$ в воде при 25° . Нумерация точек соответствует Табл. 2А и 2Б. Заполненные кружки - заряженные заместители.

малась транс-конфигурация углеродной цепи.

Г Учтена статистическая поправка $+\log 2$

Д С учетом поправки $(-0,52)$ на внутримолекулярную Н-связь в моноанионе кислоты (см. текст)



COO^- — группы ведут себя вполне аналогично остальным электроотрицательным заместителям.

Однородность влияния полного набора заместителей в различных процессах, продемонстрированная соблюдением соотношения (3), является предпосылкой использования указанных серий для определения новых σ^* — постоянных заместителей. Формально для этой цели пригодна любая однородная реакционная серия. С практической точки зрения, однако, лучше пользоваться процессом, для которого имеется по возможности

Таблица 2А

pK_a диссоциации замещенных ионов аммония $X(CH_2)_nNH_3^+$,
 $X(CH_2)_nNMe_2H^+$ и $X(CH_2)_nNEt_2H^+$ в воде при 25°
 (электронейтральные заместители)^а.

X	n	pK_a	X	n	pK_a
$X(CH_2)_nNH_3^+$			$X(CH_2)_nNMe_2H^+$		
1. H	0	9,15	9. Me	0	9,80
	1	10,62	10. C=CH	1	6,97
	2	10,63		2	8,25
2. Ph	1	9,34		3	8,80
	2	9,83		4	9,16
	3	10,20	11. Cl	0	0,46
	4	10,39	12. OH	0	5,20
3. OH	0	6,05	13. OMe	0	3,46
	2	9,51		2	8,96
	3	9,96		3	9,36
4. OMe	0	4,60	14. NMe_2^{δ}	1	8,70
	1	9,50		2	9,50
	2	9,92	15. CN	1	4,1
5. COCMe(Et)	1	7,66		2	7,0
	2	9,13	$X(CH_2)_nNEt_2H^+$		
	3	9,71	16. NEt_2^{δ}	1	9,22
6. NH_2^{δ}	0	7,81		2	9,88
	2	9,79	17. CN	0	-2,0
	3	10,32		1	4,55
	4	10,50		2	7,65
7. CN	0	1,1		3	9,29
	1	5,34		4	10,08
	2	7,7		5	10,46
8. SiMe ₃	2	10,97			
	3	10,73			

^а Экспериментальные данные
 заимствованы из справоч-
 ников^{6,7}.

^б Учтена статистическая
 поправка.

Таблица 2Б

Экспериментальные значения pK_a диссоциации замещенных ионов аммония $X(CH_2)_nNH_3^+$, $X(CH_2)_nNMe_2H^+$ и $X(CH_2)_nNEt_2H^+$ в воде при 25° (заряженные заместители^а), расстояния r ^г между заряженным заместителем X и реакционным центром. Электростатические вклады^{б,в} $\Delta pK_{a \text{ el.st.}}$ для заряженных заместителей и индукционные составляющие $\Delta pK_a^{\text{ind}} = pK_a - \Delta pK_{a \text{ el.st.}}$ ^в брутто-значениях pK_a

X	n	pK _a	r	ΔpK _a el.st.	ΔpK _a ^{ind}		
<u>X(CH₂)_nNH₃⁺</u>							
18. COO ⁻	1	9,78	3,4	0,88	8,90	а См.сноску ^а к Табл. 2А.	
	2	10,36	4,4	0,68	9,58		
	3	10,56	5,6	0,54	10,02		
19. NH ₃ ⁺	0	-0,58	1,47	2,04	1,46	б См.сноску ^а к Табл. 1Б	
	2	6,85	3,7	0,81	7,66		
	3	8,29	4,9	0,61	8,90	в Предполагалась следующая мо- дель аммоний- ионов:	
	4	9,20	6,1	0,49	9,69		
	5	9,74	7,2	0,42	10,16		
<u>X(CH₂)_nNMe₂H⁺</u>							
20. NMe ₂ H ⁺	2	6,00	3,7	0,81	6,81	X(CH ₂) _n ⁺ N R ₁ R ₂	
	3	8,00	4,9	0,61	8,61		
21. S ⁻	2	10,70	3,5	0,86	11,56	Заряды центриро- ваны на X и N, угол θ соответ- ствует тетраэдри- ческому.	
<u>X(CH₂)_nNEt₂H⁺</u>							
22. NEt ₂ H ⁺	1	3,41	2,14	1,40	4,81		
	2	7,00	3,7	0,81	7,81		
	3	8,70	4,9	0,61	9,31		
						г Межатомные рас- стояния взяты из ⁵ .	

большее число экспериментальных данных. Этому требованию соответствует прежде всего серия диссоциации карбоновых кислот. Необходимо заметить, что в принципе соблюдение уравнения (I) исключает необходимость произвольного введения стандартного заместителя³. Условием соблюдения соотношения (I) является существование абсолютного начала отсчета, соответствующего равенству численных значений ординаты $\log K_{n+1}$ и абсциссы $\log K_n$ т.е.

$$\log K_{n+1}^0 = \log K_n^0 = \log K^0, \quad (2)$$

что равноценно пренебрежению эффектом полиметиленовой цепи*.

Как нами уже было показано^I, во всех рассмотренных случаях значения $\log K^0$ неотличимы от величины $\log K$ для метильной группы, которая в качестве произвольного стандарта⁸ выступает одновременно и в роли естественного начала отсчета для шкалы σ^* .

С учетом (2) можно определить значения σ^* как

$$\sigma^* = (\log K - \log K^0) / \rho^* \quad (3)$$

Придерживаясь принятого Тафтом масштаба постоянных нами проводилась корреляция величин ρK_a для замещенных уксусных кислот типа XCH_2COOH (H_2O , 25°) со значениями σ^* для XCH_2 групп, вычисленных по оригинальному Тафтовскому способу⁸ из данных по константам скорости щелочного (k_B) и кислотного (k_A) гидролиза сложных эфиров XCH_2COOEt :

$$\sigma_{CH_2X}^* = \frac{1}{2,48} \left(\log \frac{k_B}{k_B^0} - \log \frac{k_A}{k_A^0} \right) \quad (4)$$

Большинство таких значений $\sigma_{CH_2X}^*$ заимствовано из работы⁸, для $CHCl_2$ и CCl_3 групп вычислены нами исходя

* Строго говоря, такая ситуация должна соответствовать соединению с $n \rightarrow \infty$

из более новых данных^{II}.

Обработка данных из Табл.3 приводит к следующим

Таблица 3

Корреляция величин pK_a с вычисленными по уравнению (4) $\sigma_{CH_2X}^*$ константами Тафта для реакции диссоциации карбоновых кислот XCH_2COOH ($H_2O, 25^\circ$) для нормальных заместителей

	R	pK_a	$\sigma_{CH_2X}^*$	
1.	Cl	2,85	1,05	
2.	Ph	4,31	0,215	Примечание:
3.	OPh	3,17	0,850	a)
4.	CN	2,47	1,30	Вычислено в этой работе
5.	OMe	3,57	0,52	с использованием данных
6.	Me	4,85	-0,1	из справочника ^{II} для
7.	SiMe ₃	5,22	-0,26	этиловых эфиров ди- и три-
8.	CHCl ₂	1,29	1,94 ^a	хлоруксусных кислот.
9.	CCl ₃	-0,89	3,06 ^a	

результатам* (см. рис.4).

$$pK_a^{CH_2X} = (4,74 \pm 0,05) - (1,820 \pm 0,037) \sigma_{CH_2X}^* \quad (5)$$

$$R=0,999; s=0,11; s\%=1,8$$

где $s\% = s / \Delta pK_a^{\max}$; ΔpK_a^{\max} — максимальное изменение коррелируемого параметра.

Применяемый способ обработки данных исключает необходимость пользования фактором затухания $Z_{CH_2}^*$, если эта величина одинакова для реакций диссоциации карбоно-

* Небольшое различие между значениями pK_a^0 , найденными из уравнения (1)^I при условии (2) и уравнения (5) связано различиями в соответствующих наборах заместителей.

вых кислот и гидролиза сложных эфиров.

С учетом уравнения (5) можно представить соотношение (3) в следующем виде:

$$\sigma_{(X)}^* = \left(\frac{pK_a - 4,74}{1,82} \right) \pm 0,08 \quad (6)$$

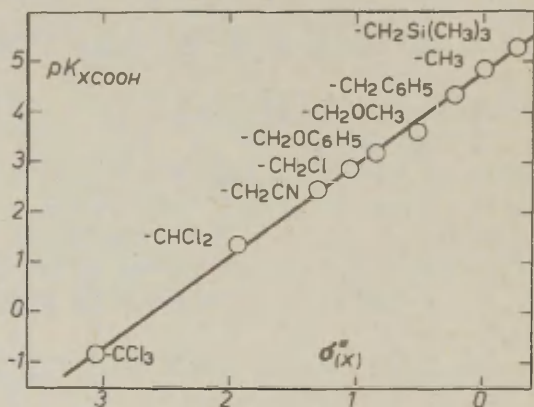


Рис.4. Корреляция величин pK_a для диссоциации карбоновых кислот $XCOOH$ в воде при $25^\circ C$ с индукционными константами Тафта $\sigma_{(X)}^*$.

В случае необходимости можно провести пересчет σ^* величин при различных значениях n , пользуясь $z_{CH}^* = 0,350$:

$$\sigma_n^* = (z_{OH_2}^*)^n \sigma_{(X)}^* \quad (7)$$

Значения σ^* для различных нейтральных и заряженных заместителей, вычисленные нами согласно формулам (6) и (7), приведены в работе¹.

Не менее обоснована попытка использовать для определения σ^* -величин значения pK_a диссоциации замещенных ионов аммония $X(CH_2)_nNH_3^+$ и $X(CH_2)_nNMe_2H^+$ в воде при 25° . Известным преимуществом этих серий является наличие некоторого количества данных для $n=0$, чем исключается необходимость прямого или косвенного включения фактора затухания $Z^*_{CH_2}$. Обработка данных (Табл. 2) для этих серий согласно уравнению

$$pK_a = pK_a^\circ + \rho^* \sigma^*(X) \quad (8)$$

приводит к следующим результатам (см. также рис. 5):

$$a) \text{XNH}_3^+ : pK_a = (10,79 \pm 0,74) - (3,77 \pm 0,70) \sigma^*_{(X)} \quad (9)$$

$$r=0,983, s=0,88 \quad s\%=14,7;$$

$$b) \text{XNMe}_2H^+ :$$

$$pK_a = (9,56 \pm 0,40) - (3,20 \pm 0,27) \sigma^*_{(X)} \quad (10)$$

$$r=0,989, s=0,77; s\%=8$$

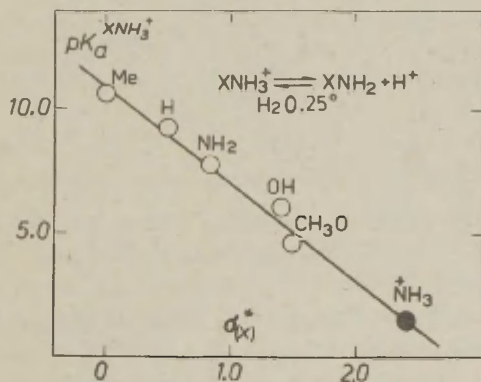


Рис. 5. Корреляция величин pK_a диссоциации замещенных ионов аммония XNH_3^+ в воде при 25° с σ^* -константами Тафта.

Вычисленные на основе указанных и некоторых других вторичных реакционных серий значения σ^* -постоянных для различных нейтральных и заряженных заместителей опубликованы в работе¹.

Найденные численные значения¹ σ^* -констант, для нейтральных электроотрицательных заместителей весьма близки к литературным^{3,8}.

Однако соответствующие литературные величины для заряженных заместителей, вследствие неучета электростатических поправок значительно завышены для положительно заряженных заместителей, типа NH_3^+ , а для отрицательно заряженных групп типа COO^- , наоборот, заметно занижены.

Обращает внимание весьма близкое совпадение величин σ^* , вычисленных исходя из различных серий для COO^- и NH_3^+ групп (см. Табл. 4).

Таблица 4

Сравнение вычисленных из различных реакционных серий σ^* -констант COO^- и NH_3^+ групп

X	Диссоциация XCOOH	Диссоциация XCH_2COOH	Диссоциация XNH_3^+	Дегидратация $\text{XCMo}(\text{OH})_2$
1. OOO^-	0,96	1,00	—	0,84
2. NH_3^+	—	2,35	2,32	—

Особенно убедительной является близость σ^* -констант для COO^- группы, вычисленных из серии диссоциации карбоновых кислот и дегидратации гидратных форм альдегидов (см. ниже), поскольку в случае последнего равновесия реакционный центр не обладает ионным зарядом ни в исходном, ни в конечном состояниях, что исключает необходимость введения в случае заряженного заместителя электростатической поправки.

Обработка данных для некоторых других реакционных серий

Для проверки применимости испытуемой общей шкалы σ^* -констант для корреляции эффектов заместителей в некоторых других реакционных сериях проведена обработка величин $\log K$ диссоциации спиртов (XOH) и тиолов (XSH) в воде при 25° , карбоновых кислот в ДМСО и ДМФА при 25° и реакции дегидратации гидратов кетонов (вода, 25°) согласно уравнению (8).

Результаты такой обработки собраны в таблицу 5 и приведены на Рис. 6–9 (заполненные кружки соответствуют заряженным заместителям).

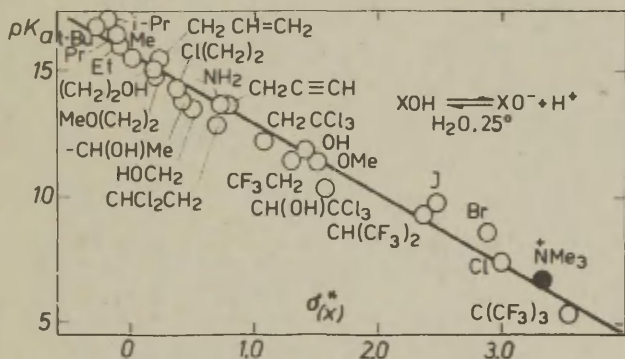


Рис. 6. Корреляция pK_a диссоциации спиртов XOH в H_2O при 25° с σ^* -константами Тафта.

Видно*, что за исключением диссоциации $XCOOH$ в ДМСО во всех случаях в рамках данного подхода соблюдается единое, однородное поведение нейтральных и заряженных заместителей. В случае реакции диссоциации кислот в ДМСО, однако,

* Заместитель $COOH$ ведет себя нормально.

значение 0.92 для COO^- группы не применимо^{*}, что по-видимому, связано с изменением природы этой группы по мере изменения интенсивности и характера специфической сольватации. Действительно, если предположить, что в ДМСО группа COO^- практически специфически не сольватирована и имеет истинное значение σ^* , то в воде она подвержена электрофильной сольватации и представляет собой нечто промежуточное между несольватированной COO^- группой, и ее полностью протонированным аналогом, т.е. COOH группой:

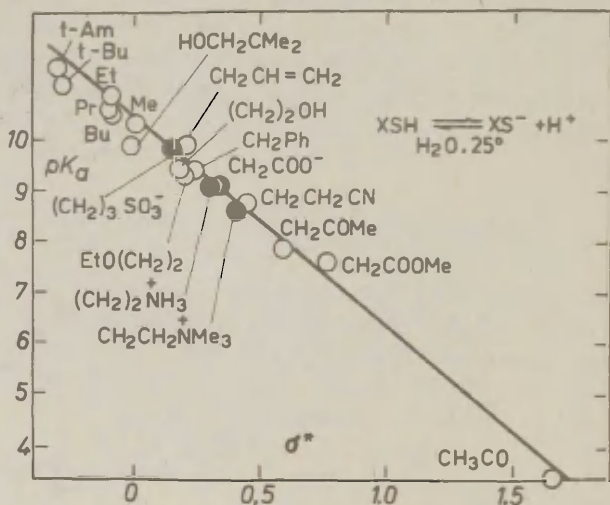


Рис. 7. Корреляция pK_a диссоциации тиолов XSH в H_2O при 25° с σ^* -константами Тафта.

^{*} Довольно значительное по абсолютной величине стандартное отклонение $s = 0.6$ для реакции диссоциации спиртов (при удовлетворительном значении $s\%$ = 5) не позволяет однозначно судить о природе отклонения точки для воды ($\Delta \text{pK}_a = 1,3$ единицы) от общей корреляционной прямой. Заметим, что в случае реальности указанного отклонения это равносильно требованию ввести для водорода величину σ^* около нуля.

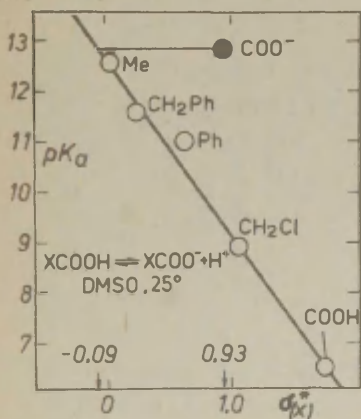


Рис.8. Корреляция pK_a диссоциации карбоновых кислот $XCOOH$ в ДМСО при 25° с σ^* -константами Тафта.

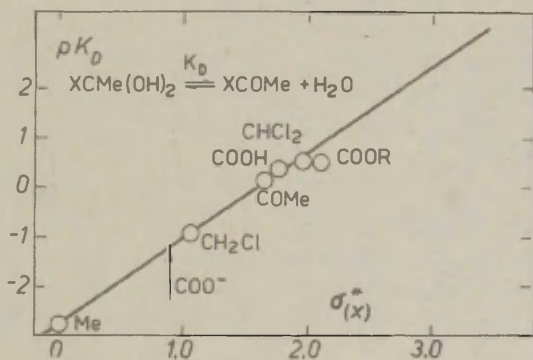


Рис.9. Корреляция $\log K$ дегидратации гидратных форм кетонов в воде, при $25^\circ C$ с σ^* -константами Тафта.

Таблица 5.

Корреляция $\log K_a$ диссоциации некоторых кислот и дегидратации гидратных форм альдегидов согласно формуле (8)^a

Реакционная серия	$\log K_a \pm \Delta \log K_a$	$\rho^* \pm \Delta \rho^*$	R	S	s%	Ссыл-ки
1. Диссоциация XOH, $H_2O, 25^\circ$	-15.54 ± 0.15	2.72 ± 0.15	0.984	0.56	4.5	4
2. Диссоциация XSH, $H_2O, 25^\circ$	-10.30 ± 0.09	3.98 ± 0.15	0.991	0.27	3.5	12-16
3. Диссоциация XCOOH, DMSO, 25°	-12.52 ± 0.08	3.49 ± 0.08	0.999	0.11	3.0	4
4. Диссоциация XCOOH, DMFA, 25°	-13.19 ± 0.09	3.06 ± 0.08	0.999	0.11	2.0	4
5. Дегидратация XMe(OH) ₂ , $H_2O, 25^\circ$	2.70 ± 0.17	-1.67 ± 0.11	0.984	0.21	5.6	17
6. Диссоциация XCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ , $H_2O, 25^\circ$	-10.73 ± 0.15	3.28 ± 0.28	0.982	0.22	7.5	6, 7

^aПри расчете констант всегда пользовались фактором затухания $Z_{CH_2}^* = 0,350$

^bПри расчете констант заместителей, содержащих CF_3 группы исходили из аддитивного значения $\sigma^* = 3.33^I$ для этой группы

^вИспользуя pK_a в воде для радикалов - гидроксильных кислот общей формулы *XOH на основе этой реакционной серии^{7, 18} могут быть вычислены σ^* величины для ряда заместителей с неспаренным спином:

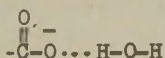
$$\sigma^*(CH_2) = 1.77; \sigma^*(MeCH) = 1.48; \sigma^*(Me_2C) = 1.26; \sigma^*(CF_3)_2C = 5.1;$$

$\sigma^*(O) = 4.1$; и, формально, для неспаренного электрона $\sigma^* = 1.35$ (исходя из pK_a для OH-радикала, в котором X-отсутствует)



ДМСО, неспецифическая сольватация;

$$\sigma^* = -0.09$$



H_2O , водородная связь; $\sigma^* = 0.92$



полный перенос протона, карбоксильная группа;

$$\sigma^* = 1.72$$

Учитывая это, необходимо ввести для указанной группы новое значение σ^* , равное -0.09 . Другими словами, в случае отсутствия электрофильной сольватации, COO^- группа превращается из умеренно электроотрицательной группы (в воде) в слабоэлектроположительную. Как явствует из литературы^{19,20} и следует из соответствующей обработки экспериментальных данных (см. Табл. 4) единственными конденсированными средами, для которых имеются ощутимо отличимые от значений для воды величины σ^* являются дипольные аprotонные растворители (ДМСО, ДМФА). В любых растворителях (индивидуальных или смешанных), содержащих компоненту, способную к образованию водородных связей (спирты, HCONH_2 и т.д.) имеет место приближенное равенство значений

$$\rho^*_{\text{среда}} = \rho^*_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ а, следовательно и } \sigma^*_{\text{COO}^-}(\text{среда}) = \sigma^*_{\text{COO}^-}(\text{H}_2\text{O})$$

Приведенные в работе¹ и в этом сообщении результаты еще раз подтверждают широкую применимость представления, согласно которому индукционное взаимодействие является особым (однородным) формальным типом взаимодействия.

Л и т е р а т у р а:

1. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соед., 10, вып. 2(36), 497(1973).
2. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, М.М.Карельсон, И.А.Коппель, Реакц. способн. орган. соедин., 10, вып. 1(35), 223(1973).
3. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", Ленинград, 1967.

4. Таблицы констант равновесий и скоростей гетеролитических реакций органических соединений, Вып. I, Диссоциация OH-кислот по схеме Бренстеда, под ред. В.А.Пальма, в печати.
5. Справочник химика, т. I, "Химия", Ленинград, 1963.
6. D.O.Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, London, 1965
7. D.D.Perrin, Dissociation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution, Pure Appl. Chem., 20, 133(1969).
8. R.W.Taft, Jr., Steric Effects in Organic Chemistry, M.Newman(ed.), Chapt.13, Wiley, New York, 1956.
9. S.T.Miller, Symposium on LFER, Preprints of Papers, Durham, N.C., 1964.
10. С.В.Богатков, Е.Я.Борисова, Г.Р.Калинина, Т.Д.Соколова, Реакц. способн. орган. соед., 5, вып. 3(17), 793, (1968).
11. Таблицы констант равновесий и скоростей гетеролитических реакций органических соединений, вып. I, Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот, под ред. В.А.Пальма, в печати.
12. M.M.Kreevoy, E.T.Harper, R.E.Duvall, H.S.Wilgus, III, L.T.Ditsch, J.Am.Chem. Soc., 82, 4899(1960)
13. M.M.Kreevoy, B.E.Eichinger, F.E.Stary, E.A.Katz, J.H.Sellstedt, J.Org. Chem., 29, 1964 (1964)
14. J.P.Danehy, C.J.Noel, J.Am.Chem.Soc., 82, 2511 (1960).
15. Я.Л.Костяновский, Ю.Л.Брук, Л.В.Павлова, Н.М.Славагевская, А.В. Кокушкина, Б.С. Миркин, И.Н.Беленькая, ЖОХ, 42, 662 (1972).
16. Я.Л.Костяновский, Ю.Л.Брук, А.В.Кокушкина, Б.С.Миркин, Н.М.Славагевская, Л.В.Павлова, А.И.Беленькая, ЖОХ, 42, 2104(1972).
17. P.Greenzaid, Z.Lutz, D.Samuel, J.Am.Chem. Soc., 89, 749 (1967)
18. Y.P.Lqroff, R.W.Fessenden, J. Phys. Chem., 77, 1283(1973)

19. J.Shorter, in N.B.Chapman, J.Shorter (eds.). Advances in Linear Fuel Energy Relationships", Plenum, London, 1972, Chapt.2.
20. K.Bowden, M.Hardy, D.C.Parkin, Can J. Chem., 46, 2929 (1968).

ПАРАМЕТРЫ ОБЩЕЙ ОСНОВНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

И.А.Коппель, А.И.Паю

Тартуский госуниверситет,
Лаборатория химической кинетики и катализа,
г. Тарту, Эстонская ССР

Поступило 8 февраля 1974 г.

Исходя из смещений валентных колебаний ОН-группы фенола при образовании Н-связи с различными основаниями в CCl_4 , построена новая шкала общей основности растворителей.

Ранее, в работах^{1,2}, на основе смещений частот валентных колебаний OD-группы дейтерометанола при комплексообразовании с основанием-растворителем В в среде последнего, была предложена шкала параметров (В) нуклеофильной сольватирующей способности (основность по Льюису) растворителей:

$$B = \Delta \nu_{OD} = \nu_{\text{MeOD}}^* - \nu_{\text{MeOD} \dots B} \quad (\text{см}^{-1}) \quad (I)$$

где ν_{MeOD}^* и $\nu_{\text{MeOD} \dots B}$ относятся, соответственно, к газовой фазе и чистому основанию В.

Хотя применимость указанной шкалы продемонстрирована на разнообразных примерах², ей свойственны некоторые недостатки как принципиального, так и чисто практического характера.

Надо учесть, что при выводе^{1,2} В-параметров не было сделано попытки ввести в брутто-величины $\Delta\nu_{OD}$ поправок на возможный, искажающий параметры основности, вклад влияний неспецифических и электрофильного сольватационных взаимодействий. Поскольку а priori нет особых оснований пренебречь этими поправками при варьировании сольватирующей способности растворителей в широких пределах, нет гарантий (см. однако^{3,4}), что параметры В, определенные согласно уравнению (I), в общем случае отражают лишь Льюисовскую основность соответствующих оснований. С другой стороны, с практической точки зрения, следует также напомнить, что измерение ИК-частот OD-группы метанола (или X-H связи какого-либо другого стандартного протонодонора) в среде В далеко не всегда возможно из-за перекрывания OD-полос свободного и связанного метанола с активными в этой же области полосами поглощения растворителя.

Подобная ситуация имеет место в таких гидроксилсодержащих средах как спирты, фенолы и карбоксильные кислоты, которые из-за сильной автоассоциации в соответствующей области спектра оптически непрозрачны.

Исходя из сказанного напрашивается необходимость отнесения шкалы параметров общей основности к некоему стандартному состоянию в инертном растворителе, либо измеряя соответствующие параметры в среде последнего (газовая фаза, CCl_4 и т.д.), либо вводя поправки на сольватационные взаимодействия в параметры типа $\Delta\nu_{OD}$. Первый путь представляется более простым. Поскольку большинство соответствующих данных, имеющих в литературе, относится к комплексообразованию фенола с различными* основаниями в среде CCl_4 , то именно эту систему и целесообразно использовать в ка-

* В литературе приведены сдвиги частоты OH-группы фенола при комплексообразовании с более чем 700 основаниями в среде CCl_4 .

честве основы для построения новой шкалы параметров общей основности растворителей, определив последние следующим образом:

$$B = \Delta \sqrt{\nu_{\text{PhOH}}^{\text{CCl}_4}} = \sqrt{\nu_{\text{PhOH}}^{\text{CCl}_4}} - \sqrt{\nu_{\text{PhOH}}^{\text{CCl}_4} \dots B} \quad (2)$$

где $\sqrt{\nu_{\text{PhOH}}^{\text{CCl}_4}}$ и $\sqrt{\nu_{\text{PhOH}}^{\text{CCl}_4} \dots B}$ относятся к колебаниям OH-группы свободного и связанного в комплексе фенола в среде CCl_4 , соответственно*.

По существу, представление параметров основности растворителей в виде соотношения (2) эквивалентно введению постулата о том, что ИК-сдвиги частот валентных колебаний, вызванные в инертной среде малыми добавками оснований, могут служить мерой Льюисовской основности также соответствующих чистых оснований-растворителей.

Ниже, в таблице I представлена построенная таким способом шкала общей основности наиболее типичных оснований-растворителей.

Представляет интерес сравнить шкалу величин $\Delta \sqrt{\nu_{\text{PhOH}}}$ с аналогичными параметрами $\Delta \sqrt{\nu_{\text{HX}}}$ для других стандартных кислот HX как в тех же условиях (CCl_4), так и в средах чистых оснований (последние параметры заимствованы, в основном, из источников^{5-8, 13, 22-24, 33, 38, 65-72}). Ввиду сказанного выше естественно, что в стандартных условиях определения, в случае универсальной применимости этих шкал в качестве параметров общей основности, любая из них должна быть эквивалентной друг другу (таблица 2).

Из табл. 2 видно, что действительно, во всех рассмотренных случаях между параметрами $\Delta \sqrt{\nu_{\text{HX}}}$ и $\Delta \sqrt{\nu_{\text{PhOH}}}$ существует приближенная линейная взаимосвязь** (см. также работы^{6, 67, 68, 71, 73, 74}):

* В дальнейшем верхние индексы опущены.

** Для растворов CCl_4 прямая линия должна пройти через начало координат.

Таблица I

Параметры общей основности некоторых растворителей $B^{a, \delta}$, опре-
 нные согласно уравнению (2)

Основание	$B(\text{см}^{-1})$	Литература	Основание	$B(\text{см}^{-1})$	Литература
I	2	3	I	2	3
1. А. Газовая фаза	O^B	-	10. 1,3- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$	68	10
2. Б. Насыщенные али- фатические угле- водороды	O^B	-	11. 1,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$	68(I)	10
В. Ненасыщенные или ароматичес- кие углеводороды			12. 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$	77(I)	7, 10
			13. Me_6C_6	102(2)	10, 19
			14. $\text{PhC}\equiv\text{CH}$	80	15
3. Циклогексен	97(I)	10, 14, 15	15. $\text{PhCH}=\text{CH}_2$	43(3)	12
4. PhH	48(0,6)	7, 10, 16, 17, 18	16. Нафталин	48	6, 10
5. PhMe	58(I)	6, 7, 10, 18	Г. Галоидные производные углеводородов		
6. PhEt	58(I)	10, 12	<u>Фториды</u>		
7. Ph(i-Pr)	56(I)	10, 14	17. BuF	40	20
8. Ph(t-Bu)	60	10	18. c-HexF	53	21
9. 1,2- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$	68	10			

продолжение таблицы I

I	2	3	I	2	3
19. PhF	38	13	34. PhBr	40(2)	6,13,18
<u>Хлориды</u>			<u>Йодиды</u>		
20. BuCl	59(I)	22	35. BuJ	74(2)	9,20,22
21. t-BuCl	64 ^Д	-	36. i-PrJ	85	20
22. c-HeхCl	67(I)	7,2I	37. c-HeхJ	9I	7,2I
23. CH ₂ Cl ₂	23 ^В	-	38. PhJ	38	13
24. CHCl ₃	14 ^В	-	Д. Простые и		
25. CCl ₄	0 ^В	-	эфиры		
26. ClCH ₂ CH ₂ Cl	40 ^Ж	-	39. Me ₂ O	246	26
27. PhCl	38(3)	6,13,18	40. MeOPr	263	26
28. 1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	28 ^З	-	41. MeOBu	263	26
29. 1,3-Cl ₂ C ₆ H ₄	17 ^З	-	42. MeO(i-Bu)	262	26
30. PhCH ₂ Cl	40	25	43. MeO(t-Bu)	295	26
31. 1-Cl-C ₁₀ H ₇	37	13	44. MeOAm	263	26
<u>Бромиды</u>			45. MeO(i-Am)	26I	26
32. BuBr	68(I)	8,9	46. MeOCH ₂ CH=CH ₂	248	26,29
33. c-HeхBr	86(3)	7,2I	47. MeOCH ₂ OMe	223(3)	6,26,29

продолжение таблицы I

I	2	3	I	2	3
48. MeOCH_2Cl	150	26	66. Bu_2O	285(2)	6, 8, 13, 22, 26, 29, 31
49. $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	208	26	67. $t\text{-Bu}_2\text{O}$	321(4)	28, 31
50. $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	238(3)	6, 29	68. Am_2O	275	26
51. $\text{MeO}(\text{CH}_2)_4\text{OMe}$	263	29	69. $\text{O}(\text{CH}=\text{CH}_2)$	155	26
52. Et_2O	280(3)	Для ссылок см. работу 27	70. $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	242(5)	26, 29
53. EtOPr	272		71. $\text{O}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	233(2)	7, 13, 18, 21, 26, 30
54. $\text{EtO}(i\text{-Pr})$	277	26	72. $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$	178	26
55. EtOBu	277	26	73. $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{O}$	290	6, 32
56. $\text{EtO}(t\text{-Bu})$	298(I)	26, 28	74. $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$	287(3)	6, 7, 8, 13, 26, 30, 31, 33, 34
57. EtOAm	275	26	75. $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	237(2)	6, 7, 8, 9, 26, 35
58. EtOCH_2Cl	169(6)	27	76. $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$	282	26
59. $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	227	26	77. PhOMe	155(4)	30
60. $\text{EtOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	256	26	78. PhOEt	158(6)	13, 26, 30
61. EtOCH_2Ph	219	26	79. Ph_2O	123(2)	6, 7, 13, 18, 26, 30, 36
62. $\text{CHMe}(\text{OEt})_2$	241	26	80. $\text{Me}_3\text{SiO}(t\text{-Bu})$	261	28
63. $\text{CMe}_2(\text{OMe})_2$	257	28			
64. Pr_2O	279(3)	26, 30			
65. $i\text{-Pr}_2\text{O}$	293(8)	26, 30, 31			

продолжение таблицы I

I	2	3	I	2	3
81. Фуран	I03	30	96. PhCOOPh	I57	30
82. диоксолан	I96	29	97. CH ₂ (COOEt) ₂	I90	38
83. C(OEt) ₄	I56(7)	28,29	98. (COOEt) ₂	86 ^Л	-
Е.			99. CH ₂ =CHCOOMe	I63	26
84. (CH ₃ CO) ₂ O	I00(5) Й	-	100. (MeO) ₂ CO	I36	6
Ж. Сложные			101. (EtO) ₂ CO	I45(4) ^Л	-
эфир ^К			102. 1,2-(COOEt) ₂ C ₆ H ₄	I90	38
85. MeCOOMe	I70	30	З. Амиды кар-		
86. MeCOOEt	I8I(5)	6, 7, 17, 26, 30, 34, 38	боновых кис-		
			лот ^М		
87. MeCOO(i-Am)	I94	38	103. HCONH ₂	270(5) ^Н	-
88. MeCOOPh	I2I	37	104. HCONHMe	287(4) ^Й	-
89. MeCOOH=CH ₂	I43	26	105. HCONMe ₂	29I(3)	7, 19, 39, 40
90. EtCOOEt	I74(I)	6, 30	106. MeCONMe ₂	343(I)	7, 34, 39, 40
91. EtCOOCH ₂ CH ₂ Cl	I46	37	107. MeCONEt ₂	335(5)	9, 40
92. ClCH ₂ COOEt	I25(7)	6, 9, 30	108. EtCONMe ₂	325	40
93. CHCl ₂ COOEt	II9(I2)	37	109. P(O)(NMe ₂) ₃	47I(4) ^О	-
94. PhCOOMe	I60	6	И. Альдегиды		
95. PhCOOEt	I42	30	и кетоны ^П		
			110. MeCHO	264 ^Л	-

продолжение таблицы I

I	2	3	I	2	3
II1. EtCHO	I70	30	I28. t-BuCN	I66(3)	46
II2. PhCHO	I80(6)	6, 30, 38	I29. CH ₂ =CHCN	I39(3)	12, 46, 48
II3. Me ₂ CO	224(5)	6, 8, 30, 33 34, 35, 40, 43 44, 45	I30. MeSCN	I53	36, 51
			I31. PhSCN	I38	47
II4. MeCOCH ₂ Cl	I42(I) ^И		I32. PhCN	I55(3)	6, 46, 47, 48, 49
II5. MeCOEt	209(6)	12, 17, 30, 38	I33. PhCH ₂ CN	I55(4)	46, 48
II6. MeCOBu	210	30	I34. CH ₂ =CHCH ₂ CN	I49(2)	46, 50, 52
II7. t-Bu ₂ CO	I95	30	К. Нитросое- динения ^Т		
II8. Циклогексанон	242(2)	6, 30, 38	I35. MeNO ₂	65(I)	53, 54
II9. MeCOPh	202(9)	6, 30, 33, 43	I36. EtNO ₂	66	53
I20. PhCOPh	I92(5)	6, 8, 25, 30, 43	I37. i-PrNO ₂	68	53
I21. MeCOCOME	I21	30	I38. t-BuNO ₂	73	53
I22. MeCOCOEt	214	30	I39. PhNO ₂	67	53
И. Нитрилы ^Р			Л. Гидроксил- содержащие соединения		
123. HCN	I40(5) ^С		I40. H ₂ O	I56(I)	27
I24. MeCN	I60(3)	6, 19, 36, 40, 43, 46-50	<u>Спирты^У</u>		
I25. EtCN	I62(3)	46, 47, 48	I41. MeOH	218(3)	27
I26. PrCN	I64(4)	46, 48	I42. EtOH	235(I)	27
I27. i-PrCN	I66	46			

I	2	3	I	2	3
I43. $i\text{-PrOH}$	236(2)	27	I60. EtNH_2	667 ^Л	-
I44. BuOH	23I	56	I6I. PrNH_2	66I ^Л	-
I45. $i\text{-BuOH}$	230(2)	27	I62. BuNH_2	537 ^Л	
I46. $s\text{-BuOH}$	240(3)	27	I63. PhNH_2	346(6)	25,58,59
I47. $t\text{-BuOH}$	247(4)	27	<u>Вторичные</u>		
I48. $t\text{-AmOH}$	26I(I)	27	I64. Et_2NH	637(I5) ^П	
I49. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	204(I)	27	I65. $i\text{-Pr}_2\text{NH}$	597 ^Л	
I50. $c\text{-HexOH}$	242(3)	27	I66. Bu_2NH	69I ^Л	
I5I. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	I83(I)	27	I67. $(\text{PhCH}_2)_2\text{NH}$	476 ^Л	-
I52. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	224(I)	27	I68. PhNHMe	452 ^Л	-
I53. $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	238(4)	27	I69. Пиперидин	706 ^Ч	-
I54. PhCH_2OH	208(3)	27	I70. Пиррол	343 ^Л	-
I55. PhOH	I30(2)	57	<u>Третичные</u>		
I56. HOON	90 ^Ф	-	I7I. Et_3N	650	35
<u>Карбоновые</u>			I72. PhNMe_2	422 (5) ^И	
<u>кислоты</u>			I73. Ph_3N	460	60
I57. MeCOOH	I3I(9)	37	I74. $N\text{-Me-пиперидин}$	727 ^Щ	-
I58. EtCOOH	I39(2)	37	I75. $N\text{-Me-пиррол}$	I44	IO
<u>М. Амины^Х</u>			I76. Пиридин	472(4)	Для ссылок см. 27
<u>Первичные</u>			I77. $2\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N}$	502(IO)	58,6I
I59. NH_3	473(2) ^И	-			

продолжение таблицы I

I	2	3	I	2	3
I78. 4-Me-C ₅ H ₄ N	495(5)	7,58,6I	I89. Сульфолан	I57(I)	Эта работа
I79. 2,6-Me ₂ -C ₅ H ₃ N	535	6I	I90. 2,5-Диметил- сульфолан	I8I	6
I80. 2,4,6-Me ₃ C ₅ H ₂ N	53I	6I	I9I. Me ₂ SO ₄	75	63
I8I. 3,5-Cl ₂ -C ₅ H ₃ N	374	6	С. Прочие осно- вания ^ю		
I82. Хинолин	494(4)	7,6I			
Н. Серосодержащие основания ^з					
I83. Et ₂ S	25I	8	I92. Ph ₃ NO	422(8)	6,64
I84. Bu ₂ S	252(7)	2I, 22, 26	I93. Me ₃ NO	467	40,64
I85. Me ₂ SO	362(3)	для ссылок см. ²⁷	I94. Et ₃ PO ₄	33I	6
I86. Et ₂ SO	360	8	I95. Ph ₃ PO ₄	232	6
I87. i-Pr ₂ SO	360	62	I96. Si(OEt) ₄	222(3)	6,28,29
I88. Ph ₂ SO	294	6	I97. MeSi(OEt) ₃	237	29
			I98. B(OBu) ₃	222	6

^а Как правило, приводятся В-параметры, полученные усреднением приведенных в литературе наиболее надежных значений $\Delta \sqrt{\rho_{\text{HON}}}$. Наряду с параметром в скобках указывается среднеквадратическая ошибка алифатического среднего. ^б Значения $\Delta \sqrt{\rho_{\text{HON}}}$ для большого количества оснований, не приведенных в настоящей таблице, можно найти в источниках⁵⁻⁹ и приведенных там ссылках. См. также примечания к отдельным классам оснований.

в По определению. г См. также 10-13. д Вычислено на основе данных²³, используя параметры соотношения (3) из табл.2 для серии I. е Вычислено на основе данных^{8,24}, используя параметры соотношения (3) из табл.2 для серий 7 и II. ж Вычислено на основе данных⁸, используя параметры уравнения (3) из табл.2 для серии 7. з Вычислено на основе данных²⁴, используя параметры соотношения (3) из табл.2 для серии II. и См. также 13,26-28. й Измерено в настоящей работе, используя методику из^{27,37}. к См. также 6,8,30,37. л Вычислено на основе данных²⁴, используя параметры соотношения (3) из табл.2 для серии II. м См. также 39,40. н Измерено в настоящей работе, используя методику из^{27,37}. В таблице указана величина

$\Delta \nu_{\text{PHON}}$ для более длинноволнового максимума. Значение для другого максимума равно $208 \pm 5 \text{ (см}^{-1}\text{)}$. о Приведено среднее значение из значений 467⁴² и 475^й. п См. также 6,30,38. р См. также 46,47. с Вычислено в этой работе на основе корреляции

$\Delta \nu_{\text{PHON}} = \Delta \nu^0 + \rho^* \sigma_{\text{H}}^* + \rho_R^* \sigma_R^*$ для замещенных нитрилов XON ($\rho^* = -24,81 \pm 1,00$; $\rho_R^* = -58,87 \pm 2,43$; $k = 0,987$, $v = 5,8$, степеней свободы - 3I). т См. также 53.

у См. также 27. ф Вычислено на основе линейной корреляции²⁷ параметров $\Delta \nu_{\text{PHON}}$ для спиртов и эфиров с σ^* -константами Тафта. х См. также 58. ц Вычислено на основе соотношения (3) (серии I и II из табл.2), используя данные работы²⁴ и измеренное в этой работе значение $\Delta \nu_{\text{MeOH}} = 383 \text{ см}^{-1}$. ч Вычислено на основе соотношения (3) (серия I из табл.2), используя измеренное в этой работе значение $\Delta \nu_{\text{MeOH}} = 401(2) \text{ см}^{-1}$. ш См. также 6,61. щ Вычислено на основе соотношения (3) (серия I из табл.2), используя измеренное в этой работе значение $\Delta \nu_{\text{MeOH}} = 431 \text{ см}^{-1}$. э См. также 62. ю См. также 28,64.

Таблица 2

Параметры уравнения (3) для различных стандартных доноров протона НХ

НХ, условия	$a \pm s_a$	$b \pm s_b$	r	s%	Число точек
1. MeOH, CCl ₄	-12 \pm 2	0,611 \pm 0,009	0,991	2,9	89
2. HCl, CCl ₄	-10 \pm 17	1,610 \pm 0,094	0,990	5,3	8
3. t-BuOH, CCl ₄	8 \pm 3	0,446 \pm 0,017	0,989	3,6	23
4. 4-FC ₆ H ₄ OH, CCl ₄	5 \pm 4	1,005 \pm 0,015	0,998	2,2	27
5. Пиррол, CCl ₄	-10 \pm 3	0,533 \pm 0,012	0,984	4,4	69
6. HCl в чистом ос- новании В	81 \pm 14	1,265 \pm 0,078	0,975	5,5	15
7. PhOH в чистом основании В	14 \pm 10	1,031 \pm 0,057	0,978	7,2	17
8. Ph ₂ NH, CCl ₄	0,3 \pm 2,3	0,314 \pm 0,008	0,985	4,8	50
9. PhC \equiv CH, CCl ₄	9 \pm 3	0,207 \pm 0,009	0,973	5,0	39
10. PhOD, CCl ₄	9 \pm 8	0,630 \pm 0,031	0,985	4,5	15
11. MeOD в чистом основании В	30 \pm 2	0,382 \pm 0,009	0,987	3,2	54
12. HNCO, CCl ₄	-3 \pm 8	1,246 \pm 0,039	0,994	4,7	15
13. \geq SiOH ^a _б	47 \pm 8	1,458 \pm 0,031	0,995	2,2	28
14. PhOH, CCl ₄	(1,0)	(0)	(1,0)(0)	-	-
15. H ⁺ + В \rightleftharpoons BH ⁺ газовая фаза	38 \pm 4	58500 \pm 1290	0,891	12	22

^a Поверхностные силанольные группы окиси кремния. Частота валентных колебаний изменяется при адсорбции оснований из газовой фазы на поверхность последнего.

^б Стандартная серия.

$$\Delta \nu_{\text{НХ}}^{\text{CCl}_4} = a + b \Delta \nu_{\text{PhOH}}^{\text{CCl}_4} \quad (3)$$

Для некоторых часто используемых оснований, для которых

не известны значения $\Delta\sqrt{\nu_{\text{PHON}}}$, последние вычислялись используя данные табл.2 для других НХ. Вычисленные таким образом значения также представлены в табл.1.

Если параметры $\Delta\sqrt{\nu_{\text{НХ}}}$ относятся к неинертным нестандартным растворителям (напр., к чистому основанию В), то уравнение (3) должно соблюдаться лишь при условии отсутствия или постоянства вкладов неспецифической и электрофильной взаимодействий для всего набора оснований.

Линейные зависимости типа (3), представленные в табл.2 (№ 6,7,11,13,14) свидетельствуют в пользу такого условия.

Следует особо обратить внимание на наличие приближенной линейной корреляции между параметрами $\Delta\sqrt{\nu_{\text{PHON}}}$ и сродством к протону в газовой фазе (РА)^{76,77} для некоторого, правда довольно ограниченного количества оснований. Можно надеяться, что как уточнение существующих данных для $\Delta\sqrt{\nu_{\text{PHON}}}$ (напр., амины) и РА (слабые основания), так и накопление более обширного набора РА для различных оснований позволяют в будущем с достаточной однозначностью решить поднятую еще Горди проблему о взаимосвязи между параметрами ИК-сдвига и основностью (для ссылок и дискуссий см.⁶⁶).

Обращает к себе внимание и взаимосвязь между параметрами сдвигов валентных колебаний поверхностных ОН-групп окиси кремния и $\Delta\sqrt{\nu_{\text{PHON}}}$ (серия № 13 из табл.2), свидетельствующая о том, что переход из CSl_4 в газовую фазу не влияет на относительный ряд основности оснований.

Как и следует ожидать⁷³, соблюдается приближенно линейная зависимость наклонов уравнения (6) для различных НХ от pK_a кислотной диссоциации последних в воде, лишней раз свидетельствующая о применимости правила произведения^{73,75} кислотных и основных факторов для описания донорно-акцепторных взаимодействий. С практической точки зрения важно, что соотношение типа (3) выполняется и для $\Delta\sqrt{\nu_{\text{OD}}}$.
Обработка последних в рамках предложенного в работах^{1,2} четырехпараметрового уравнения

$$A = A_0 + yY + pP + eE + bB, \quad (4)$$

содержащего вместо В-параметров новую шкалу параметров основности $\Delta\sqrt{v_{\text{PhOH}}}$ и, принимающего $A = \Delta\sqrt{v_{\text{OD}}}$ (соединения № 1, 4, 5, 19, 25, 27, 34, 38, 50, 52, 65, 66, 74, 75, 77, 78, 85, 86, 105, 106, 113, 115, 119, 124, 125, 132, 136, 139, 171, 172, 176, 177, 182, 185 из табл. I), приводит лишь к относительно незначительному улучшению статистических характеристик корреляции (ср. с серией № II из табл. 2):

$$\Delta\sqrt{v_{\text{OD}}} = -(0,3 \pm 7,1) + (11,4 \pm 7,2)Y + (71,2 \pm 25,8)P + (2,3 \pm 1,1)E + (0,395 \pm 0,010) \Delta\sqrt{v_{\text{PhOH}}} \quad (5)$$

$Y = (\xi - 1) / (\xi + 2)$, $P = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$; для E-параметров см. работу⁷⁸; $R = 0,992$, $s\% = 3,0$.

Для максимального изменения параметра $\Delta\sqrt{v_{\text{OD}}}$ (289 см^{-1}) (переход из газовой фазы в Et_3N) вклад члена $b \Delta\sqrt{v_{\text{PhOH}}}$ составляет 89%, члена $p \Delta Y \approx 1\%$, члена $p \Delta P \approx 6\%$ и члена $e \Delta E \approx 0\%$. Даже для гипотетического основания, для которого изменения всех параметров среды имеют максимальные значения ($\Delta Y = 0,96$; $\Delta P = 0,35$; $\Delta E = 21,8$ и $\Delta\sqrt{v_{\text{PhOH}}} = 650$), вклад члена $b \Delta\sqrt{v_{\text{PhOH}}}$ должен составлять целых 76%. Поэтому ясно, что, как правило, хотя не всегда,^{*}

$\Delta\sqrt{v_{\text{OD}}}$ (параметры В работ^{1,2}) в хорошем приближении характеризуют общую основность оснований, выражаемую параметрами $\Delta\sqrt{v_{\text{PhOH}}}$. По вышеприведенным соображениям, однако, предпочтение следует дать последним величинам. Некоторые примеры применимости новых В-параметров к корреляции эффектов среды можно найти в работе⁷⁹.

* Однако, специально могут быть подобраны пары оснований (напр. ДМСО-анилин), для которых вклады всех четырех членов уравнения (4) сравнимы друг с другом.

Л и т е р а т у р а.

1. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соед., 8, вып. I (27), 29I (1971).
2. I.A.Koppel, V.A.Palm, в книге N.B.Chapman, J.Shorter (eds.), "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum, London, 1972, Chapt. V.
3. R.W.Taft, D.Gurka, L.Joris, P.von R.Schleyer, J.W.Rakhshys, J.Am.Chem.Soc., 91, 4801 (1969).
4. E.M.Arnett, T.S.S.R.Murty, P.von R.Schleyer, L.Joris, J.Am.Chem.Soc., 89, 5955 (1967).
5. A.S.N.Murty, C.N.R.Rao, Appl.Spectr.Rev., 2, 69 (1969).
6. L.J.Bellamy, R.J.Pace, Spectrochim. Acta, 25A, 319 (1969).
7. E.M.Arnett, L.Joris, E.Mitchell, T.S.S.R.Murty, T.M.Gorrie, P. von R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc., 92, 2365 (1970).
8. Б.В.Рассадин, Диссертация, Москва, 1969.
9. G.Sellier, B.Wojtkowiak, C.R., C265, 75 (1967).
10. Z.Yoshida, E.Osawa, J.Am.Chem.Soc., 88, 4019 (1966).
11. Z.Yoshida, N.Ishibe, Bull.Chem.Soc. Japan, 42, 3263 (1969).
12. Z.Yoshida, N.Ishibe, Spectrochim.Acta, 24A, 893 (1968).
13. E.Osawa, T.Kato, Z.Yoshida, J.Org.Chem., 32, 2803 (1967).
14. S.Wada, Bull.Chem.Soc. Japan, 35, 707 (1962).
15. R.West, J.Am.Chem.Soc., 81, 1614 (1959).
16. Z.Yoshida, E.Osawa, J.Am.Chem.Soc., 87, 1467 (1968).
17. D.L.Powell, R.West, Spectrochim.Acta, 20, 983 (1964).
18. B.Wayland, R.S.Drago, J.Am.Chem.Soc., 86, 5240 (1964).
19. H.Dunken, H.Fritzsche, Z.Chem., 2, 345 (1962).
20. P.von R.Schleyer, R.West, J.Am.Chem.Soc., 81, 3163 (1959).
21. R.West, D.L.Powell, L.S.Whatley, M.K.T.Lee, P.von R. Schleyer, J.Am.Chem.Soc., 84, 3221 (1962).
22. Л.П.Батракова, Автореферат диссертации, ХГУ, 1972.
23. P.J.Krueger, H.D.Mettee, Can.J.Chem., 42, 288 (1964).

24. T.Kagiya, Y.Sumida, T.Inoue, Bull.Chem.Soc.Japan, 41, 767 (1968).
25. S.Singh, A.S.N.Murthy, C.N.R.Rao, Trans. Faraday Soc., 22, 1056 (1966).
26. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, С.Е.Коростова, Э.И.Косицына
О.Н.Вылегжанин, Н.А.Недоля, М.Г.Воронков, Реакц.
способн.орг.соед., 8, вып.4(30), 1047 (1971).
27. И.А.Коппель, А.И.Паю, В.О.Пихл, Реакц.способн.орг.
соед., 10, вып.4(38), 921 (1973).
28. R.West, L.S.Whatley, K.J.Lake, J.Am.Chem.Soc., 83,
761 (1961).
29. Н.И.Васильев, В.П.Волков, В.И.Иржак, Г.Ф.Телегин,
И.С.Ениколопян, Материалы II конф. по вопросам
строения и реакц.способн.ацеталей, Фрунзе, 1970.
30. T.Gramstad, Spectrochim.Acta, 19, 497 (1963).
31. L.J.Bellamy, G.Eglinton, J.F.Morman, J.Chem.Soc.,
1961, 4762.
32. E.Lippert, U.Prigge, Ann., 659, 81 (1962).
33. S.Singh, C.N.R.Rao., J.Am.Chem.Soc., 88, 2142 (1966).
34. T.D.Epley, R.S.Drago, J.Am.Chem.Soc., 89, 5770 (1967).
35. H.Dunken, H.Fritzsche, Z.Chem., 1, 133, 249 (1961).
36. B.B.Wayland, R.U.Gold, Inorg.Chem., 5, 154 (1966).
37. И.А.Коппель, А.И.Паю, Реакц.способн.орг.соед., 10,
вып.4(38), 937 (1973).
38. H.Fritzsche, Spectrochim.Acta, 21, 799 (1965).
39. T.Gramstad, W.J.Fuglevik, Acta Chem.Scand., 16, 1369
(1962).
40. M.D.Joesten, R.S.Drago, J.Am.Chem.Soc., 84, 2037,
2696, 3817 (1962).
41. K.Szczepaniak, A.Tramer, J.Phys.Chem., 71, 3035 (1967).
42. D.P.Eyeman, R.S.Drago, J.Am.Chem.Soc., 88, 1617 (1967).
43. H.Fritzsche, Ber.Bunsenges. phys.Chem., 68, 459 (1964).
44. L.Lamberts, J.chim.phys., 63, 1404 (1965).
45. Эта работа: 229 (I) cm^{-1} .

46. A.Allerhand, P.von Schleyer, J.Am.Chem.Soc., 85, 866 (1963).
47. V.D.Martin, W.Brause, R.Radeglia, J.prakt.Chem., 312, 797 (1970).
48. S.C.White, H.W.Thompson, Proc.Roy.Soc., A291, 460 (1966).
49. M.C.S.Lopez, H.W.Thompson, Spectrochim.Acta, 24A, 1367 (1968).
50. S.S.Mitra, J.Chem.Phys., 36, 3286 (1962).
51. K.Igarashi, F.Watari, K.Aida, Spectrochim. Acta, 25A, 1743 (1969).
52. L.F.Ferstandig, J.Am.Chem.Soc., 84, 1323 (1962).
53. R.Baitinger, P.von R.Schleyer, J.Phys.Chem., 68, 215 (1964).
54. J.Devaure, P.Van Huong, Bull.Soc.Chim.France, 1971, 3917.
55. L.J.Bellamy, R.J.Pace, Spectrochim.Acta, 25A, 319 (1969).
56. L.P.Kuhn, J.Am.Chem.Soc., 74, 2492.
57. T.S.S.R.Murthy, Can.J.Chem., 48, 184 (1970).
58. A.M.Dierckx, P.Huyskens, Th.Zeegers-Huyskens, J.chim. phys., 62, 336 (1965).
59. Θ та паОота: $\Delta \nu_{\text{MeOH}} = 353 (8) \text{ cm}^{-1}$.
60. K.R.Bhasker, S.Singh, S.N.Bhat, C.N.R.Rao, Spectrochim. Acta, 23, 1155 (1967).
61. T.Gramstad, Acta Chem.Scand., 16, 807 (1962).
62. T.Gramstad, Spectrochim. Acta, 19, 829 (1963).
63. P.Biscarini, G.Galloni, S.Ghersetti, Spectrochim. Acta, 20, 267 (1964).
64. G.Aksnes, T.Gramstad, Acta Chem.Scand., 14, 1485 (1960).
65. L.Joris, P.von R.Schleyer, Tetrahedron, 24, 5991 (1968).
66. E.M.Arnett, Progr.Phys.Org.Chem., 1, 223 (1963).
67. R.S.Drago, N.O'Bryan, G.C.Vogel, J.Am.Chem.Soc., 22, 3924 (1970).
68. J.Nelson, Spectrochim.Acta, 26A, 109, 235 (1970).

69. K.F.Purcell, A.A.Stikeleather, S.D.Brunk, J.Am.Chem. Soc., 91, 4019 (1969).
70. В.В.Платонов, Н.Е.Третьяков, В.Н.Филимонов, Усп. Фотоники, 2, 92 (1971), Из-во АГУ.
71. T.Kagiya, Y.Sumida, T.Tachi, Bull.Chem.Soc.Japan, 43, 3716 (1970).
72. R.S.Drago, G.C.Vogel, T.E.Needham, J.Am.Chem.Soc., 93, 6014 (1971).
73. L.J.Bellamy, H.E.Hallam, R.L.Williams, Trans.Faraday Soc., 54, 1120 (1958).
74. H.E.Hallam, в книге Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure, M.Davis (ed.), Elsevier, London, 1963.
75. А.В.Иогансен, Диссертация, Москва, 1969.
76. J.L.Beauchamp, Ann.Rev.Phys.Chem., 22, 527 (1971).
77. J.Long, B.Munson, J.Am.Chem.Soc., 95, 2427 (1973).
78. И.А.Коппель, А.И.Пав, Реакци.способн.орган.соед., II, вып.I(39), 139 (1974).
79. И.А.Коппель, А.И.Пав, Тезисы докладов, Всесоюзное совещание по механизмам гетеролитических реакций, Лен., 22-25 апреля 1974.

РАСШИРЕННАЯ ШКАЛА ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

И.А.Кошпель, А.И.Паю

Тартуский госуниверситет

Лаборатория химической кинетики и катализа

г. Тарту, Эстонская ССР

Поступило 11 февраля 1974 г.

На основе новых литературных значений E_T -параметров растворителей построена расширенная шкала параметров электрофильности растворителей.

Ранее в работе¹ на основе E_T -параметров Димрота-Райхардта^{2,3} предложена т.н. E -шкала электрофильной сольватирующей способности индивидуальных растворителей. Позднее⁴ указанная шкала распространена и на водные растворы хлорной и серной кислот. В связи с недавним⁵ расширением шкалы E_T -параметров, целесообразно дополнить также набор параметров электрофильности индивидуальных растворителей.

По определению¹, величины E вычисляются по уравнению:

$$E = E_T - E_T^O - uY - pR \quad (I)$$

где Y и R параметры полярности и поляризуемости растворителей; соответствующие параметры чувствительности u и p определяются для стандартного, специально подобранного набора растворителей, которые заведомо неспособны к электрофильной

(и нуклеофильной) сольватации данного индикаторного вещества - N-фенолбетаина.

В настоящей работе, по сравнению с предыдущей работой^I использовался несколько расширенный и слегка измененный стандартный набор растворителей, включающий: гексан, циклогексан, 1,2-дихлорметан, 1-хлорпропан, хлорбензол, бромбензол, этиловый эфир, дибутиловый эфир, ди-изопропиловый эфир, дифениловый эфир, тетрагидрофуран, пиперидин, N,N,N',N'-тетраметилгуанидин, триэтиламин, пиридин, хинолин, CCl_4 , нитробензол, бензонитрил, N,N,N',N'-тетраметилмочевина, гексаметилфосфортриамид, фторбензол, 1,2-диметоксиэтан, йодбензол, бромэтан, 1,2-дихлорбензол и 1,1,2,2-тетрахлорэтан.

Корреляционное уравнение, описывающее зависимость E_T -параметров этих растворителей от характеристик* неспецифической сольватирующей способности последних имеет следующий, практически неотличимый от приведенного в^I вид:

$$E_T = (25,10 \pm 1,06) + (14,84 \pm 0,74)Y + (9,59 \pm 3,70)P \quad (2)$$

$$R = 0,974; \quad s = 0,78; \quad s\% = 7$$

Следовательно, с учетом этого соотношения уравнение (1) для расчета E-параметров принимает следующую конкретную форму:

$$E = E_T - 25,10 - 14,84Y - 9,59P \quad (3)$$

Поскольку, по сравнению с работой^I, стандартное отклонение s , $s\%$ и доверительные интервалы параметров E_T^0 , Y и P несколько ниже, то вычисленные согласно последнему уравнению E-параметры (см. таблицу) характеризуются несколько меньшей неопределенностью. Наряду с вычисленными впервые значениями E в таблицу включены и заново вычисленные по уравнению (3) параметры E для сред, для которых указанные

* $Y = (\xi - 1)/(\xi + 2)$; $P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$.

Таблица

Вычисленные согласно уравнению (3) Е-параметры растворителей^а

Растворитель	Е	Растворитель	Е
1. Гексан	(0)	30. CH_2Cl_2	2,7
2. Цикло-гексан	(0)	31. CHCl_3	3,28
3. PrCl	(0)	32. $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	3,0
4. CCl_4	(0)	33. Me_2CO	2,1
5. $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	(0)	34. MeCOEt	2,0
6. EtBr	(0)	35. MeCOPh	0,7
7. CS_2	(0)	36. Циклогексанон	0,5
8. Et_2O	(0)	37. MeCOPr	-0,6
9. $i\text{-Pr}_2\text{O}$	(0)	38. $\text{MeCO}(i\text{-Bu})$	0,1
10. Bu_2O	(0)	39. HCOOMe	3,1
11. Ph_2O	(0)	40. MeCOOEt	1,6
12. $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	(0)	41. $(\text{MeCO})_2\text{O}$	3,7
13. Тетрагидрофуран	(0)	42. $N\text{-Me -пирролидон}$	1,3
14. PhF	(0)	43. Et_2NH	1,2
15. PhCl	(0)	44. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	2,5
16. PhBr	(0)	45. NH_3	10,6 ^б
17. PhI	(0)	46. PhNH_2	6,2
18. PhCN	(0)	47. HCONH_2	14,5
19. PhNO_2	(0)	48. HCONHMe	11,9
20. $1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	(0)	49. HCONMe_2	2,6
21. Пиперидин	(0)	50. MeCONMe_2	2,4
22. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	(0)	51. MeCONHMe	9,9
23. Хинолин	(0)	52. MeNO_2	5,1
24. $\text{CO}(\text{NMe}_2)_2$	(0)	53. EtNO_2	2,8
25. $\text{NH}(\text{NMe}_2)_2$	(0)	54. MeCN	5,2
26. $\text{P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_3$	(0)	55. EtCN	3,2
27. Et_3N	(0)	56. PhCH_2CN	2,2
28. $2,6\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	(0)	57. H_2O	21,8
29. CCl_3Me	1,5	58. MeOH	14,9

Растворитель	E	Растворитель	E
59. EtOH	11,6	73. PhOH	13,7 ^б
60. PrOH	10,6	74. HCOOH	16,7
61. 1-PrOH	8,7	75. MeCOOH	14,6
62. BuOH	10,3	76. O(CH ₂ CH ₂ OEt) ₂	1,0
63. 1-BuOH	7,4	77. 1,4-Диоксан	4,2
64. sec-BuOH	7,4	78. PhOMe	1,4
65. t-BuOH	5,2	79. PhOEt	0,8
66. MePrCHON	7,1	80. C ₆ H ₆	2,1
67. Et ₂ CHON	6,2	81. PhMe	1,3
68. PhCH ₂ OH	10,9	82. 1,3,5-Me ₃ C ₆ H ₃	0,8
69. HOCH ₂ CH ₂ OH	15,0	83. Ph(t-Bu)	1,2
70. MeOCH ₂ CH ₂ OH	12,5	84. 2-Me-C ₅ H ₄ N	-0,7
71. O(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	12,84	85. Me ₂ SO	3,2
72. H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	10,4	86. Сульфолан	2,3

^а В скобках указаны значения E для стандартного набора растворителей.

^б Определено из корреляции^I скоростей сольволиза t-BuCl в различных растворителях.

величины приводились уже ранее,

Как правило, приводимые в настоящей работе E-параметры в пределах погрешностей определения неотличимы от опубликованных ранее значений.

Некоторые примеры применимости предложенной в этой работе шкалы E-параметров приведены в сообщении⁶.

Л и т е р а т у р а.

1. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соед., 8, вып. I(27), 291(1971),
И.А.Koppel, V.A.Palm в книге N.B.Chapman, J.Shorter (eds.), "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum, London, 1972, Chapt. V.
2. K.Dimroth, C.Reichardt, T.Siepmann, F.Bohlman, Ann., 661, 1(1963).
3. C.Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, 1969.
4. Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель, П.Я.Тальтс, Реакц.способн.орган.соед., 9, вып.2(32), 383 (1972).
5. C.Reichardt, Ann., 752, 14 (1971).
6. И.А.Коппель, А.И.Пау, Тезисы докладов всесоюзного совещания по механизмам гетеролитических реакций, Ленинград, 22-25 апреля, 1974.

Кинетика и механизм взаимодействия HCl с метанолом, этанолом и пропанолом и кондуктометрия соответствующих растворов.

А.О.Кыргесаар, В.А.Пальм

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г.Тарту, ЭССР

Поступило 15 февраля 1974 г.

Уточнены и дополнены экспериментальные данные о скоростях реакции HCl с абсолютными метанолом, этанолом и 1-пропанолом и об электропроводимостях растворов HCl в названных спиртах. Установлено, что в относительно разбавленных растворах HCl имеет место линейность между константами скорости первого порядка и эквивалентной электропроводностью соответствующих растворов. Наличие таких линейностей интерпретировано, как подтверждение схемы механизма с лимитирующей стадией распада ионных пар. Установлено, что в случае больших концентраций HCl в метаноле наблюдаются положительные отклонения от указанной линейности.

В работах^{1,2} нами были приведены результаты изучения кинетики реакции HCl , растворенного в абсолютном метаноле или этаноле, с соответствующим спиртом, а также результаты кондуктометрического исследования указанных растворов.

Было установлено наличие соответствия между кинетическими и кондуктометрическими данными. Эта зависимость была интерпретирована как доказательство пропорциональности между наблюдаемой скоростью реакции и концентрацией ионных пар $\text{RON}_2^+\text{Cl}^-$.

Настоящая работа имеет целью проверить и уточнить результаты и выводы указанных работ, пользуясь при этом более современной методикой для кондуктометрических измерений.

Экспериментальная часть.

Метанол ("хч"), этанол (95,5% ректификат) и I-пропанол ("оч") обесцвечивались как описано ранее³. Методика приготовления растворов HCl в исследуемых спиртах описана в работе¹.

Для кондуктометрических измерений использовался процентметр типа EPCP-60^4 при частоте тока 1590 гц.

Использовались кондуктометрические ячейки с гладкими или слегка платинированными платиновыми электродами. Перед каждым опытом ячейки запаивались. Постоянные ячейки определялись при различных температурах, пользуясь для калибровки данными из⁵, после чего экстраполировались к нужным температурам.

Для термостатирования ячеек при температурах ниже 70°C использовался ультратермостат U-8, заполненный водой (точность термостатирования во внутреннем сосуде $\pm 0,02^\circ\text{C}$), от 70° до 95°C , тот же ультратермостат с глицерином (точность $\pm 0,05^\circ\text{C}$) и выше 95°C — масляной термостат (точность $\pm 0,15^\circ\text{C}$). В случае масляного термостата внутренний сосуд был заполнен глицерином.

В кинетических опытах и в случае измерения сопротивления растворов при температурах превышающих 40°C , зависимости электрического сопротивления реакционной смеси от времени записывались при помощи потенциометра EZ-4. Реактивная компонента сопротивления компенсировалась с использованием магазина емкостей марки P-513. Шкала выхода сис-

темы была отградуирована с использованием стандартного магазина сопротивлений марки Р-517 (или Р-517М)..

При более низких температурах (25,40°C) осуществлялась раздельная одновременная компенсации активной и реактивной составляющих и величина активной компоненты сопротивления (R_x) изучаемого раствора приравнивалась отсчету магазина сопротивлений.

Из R_x вычислялись соответствующие значения суммарной удельной электропроводности раствора $\mathcal{K}_{\text{изм}}$ ($\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Точность измерения абсолютных значений \mathcal{K} составляла 0,5 - 1%.

Начальный участок кинетической кривой в координатах электропроводность раствора - время проходит через максимум, что связано с установлением температуры внутри реакционного сосуда, требующим некоторого времени. Исходное значение электропроводности раствора HCl в данном спирте при данной температуре находилась путем графической экстраполяции, как это показано на рис.1.

Используя результаты описанных кондуктометрических измерений и учитывая найденную при этом зависимость электропроводности от концентрации HCl, вычислялись наблюдаемые константы скорости первого порядка k (сек^{-1}), приравненные наклону начального участка кривой в координатах $[\text{HCl}]$ - время (метод начальных скоростей).

Учитывались поправки на электропроводность ($\mathcal{K}_{\text{РОН}}$) чистого спирта

$$\mathcal{K} = \mathcal{K}_{\text{изм.}} - \mathcal{K}_{\text{РОН}}$$

Эквивалентные электропроводности растворов рассчитывались по формуле

$$\lambda = 1000 \mathcal{K} / [\text{HCl}] \text{ ом}^{-1} / \text{г-экв}$$

Сопоставление измеренных в этой работе эквивалентных электропроводностей растворов HCl в абс. этаноле при 25°C с соответствующими литературными данными приведено на рис.2.

Для измерения наблюдаемой константы скорости при больших концентрациях HCl ($[\text{HCl}] \geq 0,1$ моль/л) использовалась

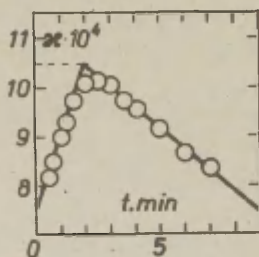


Рис. 1.

Пример графической экстраполяции для нахождения исходного значения электропроводности 0,0133 М HCl в этаноле при темп. 75°C, время (t min) в минутах.

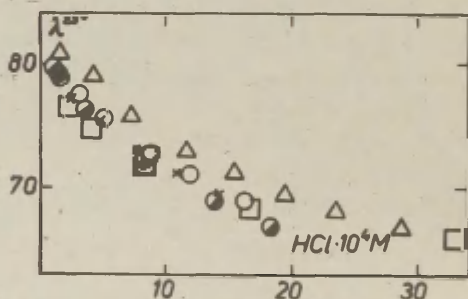


Рис. 2.

Сравнение наших данных эквивалентной электропроводности HCl в этаноле при температуре 25°C с литературными данными.

- Мурри-Раст и Хартли⁷
- × Огстон⁸
- △ Безман-Верхов⁹
- Эль-Аган и Брядли¹⁰
- Эта работа

Результаты измерений приведены в таблицах I-5.

Таблица I

Значения эквивалентной электропроводности Λ (ом⁻¹/г-экв) растворов HCl в безводном метаноле при 25 и 80°C.

HCl моль/л · 10 ³	Λ 25°	Λ 80°	[HCl] моль/л · 10 ³	Λ 25°	Λ 80°
2000	-	68,4	54	132,5	183,9
1360	-	86,3	27	143,6	211,4
849	-	101,0	13,5	154,4	225,2
750	-	104,0	6,7	164,8	247,2
493	82,3	113,5	3,3	171,4	265,9
214	-	145,8	1,6	181,1	279,5
108	119,3	164,2			

Таблица 2

Наблюдаемые константы скорости для реакции HCl с безводным метанолом при 80°C.

[HCl] моль/л · 10 ³	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	[HCl] моль/л · 10 ³	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	[HCl] моль/л · 10 ³	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$
3660	34,3	754	16,2 [✱]	4,2	1,67 ^{✱✱}
2900	34,5	712	16,2	3,6	1,53 ^{✱✱}
2750	33,7	447	15,3	2,7	1,29 ^{✱✱}
1960	28,0	345	13,3 [✱]	1,9	0,91 ^{✱✱}
1400	23,1	144	10,8 [✱]	1,3	0,66 ^{✱✱}
1280	23,3	99	9,50 [✱]	0,9	0,43 ^{✱✱}
1070	21,3	55	7,85 [✱]		
920	18,5	21,6	4,76 [✱]		

✱ Рассчитаны по данным Хиншельвуд⁶.

✱✱ Измерены в работе².

Таблица 3

Эквивалентные электропроводности λ ($\text{ом}^{-1}/\text{г-экв}$) растворов HCl в безводном этаноле при различных температурах.

$[\text{HCl}]$ моль/л $\cdot 10^3$	25°	40°	60°	75°	100°
50I	-	-	-	-	31,5
2I2	-	-	-	-	33,6
106	32,2	34,1	35,9	36,5	35,9
53	37,5	43,0	46,1	51,8	48,6
26,5	43,7	51,0	53,2	63,9	59,2
13,3	52,2	62,5	66,1	78,9	74,7
6,63	59,9	72,6	80,3	95,2	91,8
3,31	65,9	81,5	94,5	112,7	107,5
1,66	69,1	83,2	104,7	128,9	126,4
0,83	71,6	89,3	114,2	139,1	149,5
0,41	74,5	90,9	118,8	148,7	164,2
0,21	76,4	92,3	119,9	151,0	191,3

Таблица 4

Наблюдаемые константы скорости реакции HCl с безводным этанолом при температуре 75 и 100°С.

$[\text{HCl}]$ моль/л $\cdot 10^3$	75°		$[\text{HCl}]$ моль/л $\cdot 10^3$	100°	
	$\text{к} \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$	$\text{к} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$		$\text{к} \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$	$\text{к} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$
50I	-	1,7*	3,31	5,1	1,1
106	-	1,6*	1,66	3,8	0,81
53	9,9	1,5	0,83	2,9	0,72
26,5	8,8	1,4	0,41	-	0,51
13,3	7,9	1,3	0,21	-	0,38
6,63	6,3	1,2			

* Титриметрическая методика

Таблица 5

Эквивалентные электропроводности Λ (ом⁻¹/г-экв) HCl в безводном I-пропанолe и наблюдаемые константы скорости для реакции HCl с безводным I-пропанолом.

[HCl] моль/л·10 ²			[HCl] моль/л·10 ²		
Λ ом ⁻¹ /г-экв · 10 ⁴ , сек ⁻¹			Λ ом ⁻¹ /г-экв · 10 ⁴ , сек ⁻¹		
41,8	-	4,4*	1,11	20,0	3,7
18,0	12,6	4,2*	0,56	25,5	-
9,0	12,4	4,1	0,28	35,6	3,1
4,5	13,5	4,0	0,14	47,7	2,7
2,25	16,5	-	0,07	62,0	-

* Титриметрическая методика.

Обсуждение результатов

Полученные результаты подтверждают вывод^{I-3,6}, что для реакций между HCl и абсолютными спиртами наблюдаемое значение константы скорости первого порядка (k) падает при низких концентрациях HCl (для примера см. рис. 3). Интерпретируя это как признак пропорциональной зависимости скорости реакции от концентрации ионных пар $\text{RON}_2^+ \text{Cl}^-$ ^{I-3,6} и принимая, что зависимость Λ от концентрации HCl также объясняется изменением степени диссоциации (α) указанных ионных пар^{I-3}, мы имеем:

$$k = (1 - \alpha)k_0 \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty},$$

откуда следует, что

$$k = k_0 - \frac{k_0}{\Lambda_\infty} \Lambda, \quad (I)$$

где k_0 - константа скорости превращения ионных пар в конечные продукты. Если соблюдается линейность (I) между k и Λ , то значения k_0 и k_0/Λ_∞ , следовательно и Λ_∞ ,

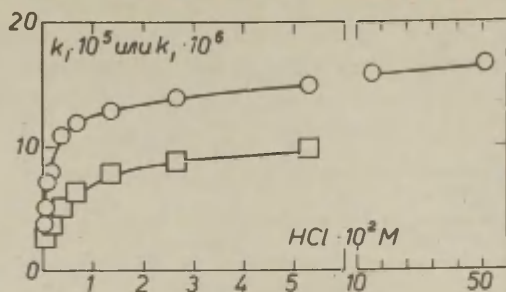


Рис. 3.

Зависимость скорости реакции этанола с HCl от концентрации кислоты

○ при 100°C
□ при 75°C

легко определить из значений отрезка ординаты и наклона прямой. Исходя из параметров линейных регрессий в координатах k и λ вычислены соответствующие значения k_0 и λ_0 приведенные в таблице 6. Как видно, соотношение (I) хорошо соблюдается во всех исследованных случаях при концентрациях HCl $\leq 0,7$ моль/л.

Величины λ_0 обычно находят путем линейной экстраполяции к бесконечному разбавлению в координатах λ и \sqrt{c} или $\sqrt[3]{c}$. Сопоставление значений λ_0 , вычисленных из параметров уравнения (I) с результатами экстраполяции с использованием зависимости λ как от \sqrt{HCl} , так и от $\sqrt[3]{HCl}$ приведено в таблице 7. Видно, что значения λ_0 полученные различными способами, значимо различаются. Этот вопрос неоднократно обсуждается и в литературе (см., например, работу¹⁷).

Уравнение (I) представляет собой корреляцию между двумя независимыми сериями экспериментальных данных. Наличие такой корреляции свидетельствует, что как кинетические, так и кон-

Таблица 6

Значения k_0 и λ_{\sim} , вычисленные из параметров линейной зависимости (I): $[\text{HCl}] \leq 0,7$ моль/л, r - корреляционный коэффициент, s - стандартное отклонение, n - количество точек.

Система	Темп. °C	k_0	λ_{\sim}	r	s	n
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$	80	$(2,47 \pm 0,06) 10^{-4}$	$279,0 \pm 3,9$	0,994	0,06	12
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$	75	$(1,41 \pm 0,02) 10^{-5}$	$175,2 \pm 1,7$	0,997	0,03	7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$	100	$(1,87 \pm 0,02) 10^{-4}$	$234,2 \pm 4,1$	0,996	0,03	10
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{HCl}$	110	$(4,59 \pm 0,06) 10^{-4}$	$111,4 \pm 5,4$	0,992	0,08	6

Таблица 7

Сопоставление значений λ_{\sim} , вычисленных из уравнения (I), с величинами, экстраполированными по линейностям λ от $\sqrt{\text{HCl}}$ и $\sqrt[3]{\text{HCl}}$.

Спирт	Темп. °C	λ_{\sim}		
		Из уравнения (I)	Из зависимости $\lambda - \sqrt{\text{HCl}}$	Из зависимости $\lambda - \sqrt[3]{\text{HCl}}$
CH_3OH	80	$279,0 \pm 3,9$	$307,5 \pm 1,9$	$332,6 \pm 0,9$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	75	$175,2 \pm 1,7$	$154,7 \pm 4,2$	$173,0 \pm 3,2$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	100	$234,2 \pm 4,1$	$206,6 \pm 8,9$	$234,3 \pm 9,9$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	110	$111,4 \pm 5,4$	$77,1 \pm 6,0$	$95,6 \pm 6,8$
CH_3OH	25	-	$190,9 \pm 2,0$	$200,5 \pm 3,1$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25	-	$78,2 \pm 0,5$	$84,7 \pm 0,6$

дуктометрические данные привязаны к одному и тому же физическому объекту. Согласно приведенной выше интерпретации, наблюдаемое значение k пропорционально доле недиссоциированных ионных пар, а λ — доле диссоциированных ионных пар.

Однако следует учесть, что приведенная выше схема механизма и соответствующее этой схеме уравнение (I) согласуются с экспериментальными данными лишь при относительно низких концентрациях HCl . Лучше всего это может быть проиллюстрировано данными для метанола (см. рис. 4). Как видно,

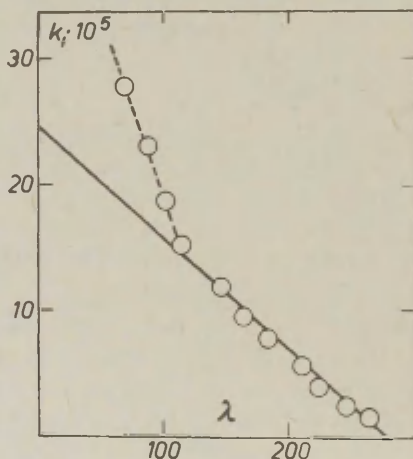


Рис. 4.

Зависимость наблюдаемой константы скорости первого порядка k от эквивалентной электропроводности для растворов HCl в метаноле при 80°C .

линейность в координатах k и λ характеризуется наличием резкого излома и при более высоких концентрациях величина k даже превышает величину k_0 , экстраполированную по указанным для более разбавленных растворов. Такой характер зависимости k от λ не может быть объяснен, основываясь на существующие теории растворов электролитов. Поэтому попытка интерпретации указанного несоответствия будет служить предметом отдельного сообщения.

Л и т е р а т у р а .

1. А.Кыргесаар, В.Пальм, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, 95, 3 (1960).
2. В.Пальм, А.Адерман, А.Кыргесаар, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 95, 24 (1960).
3. А.Кыргесаар, В.Г.Тимотхеус, В.А.Пальм, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1962, I, 265.
4. В.А.Реэбен, Ж.физ.хим., 35, 934 (1961).
5. A.A.Noyes, A.C.Melcher, Z.phys.Chem., 70, 360 (1910).
6. C.N.Hinshelwood, J.Chem.Soc., 1935, 599.
7. D.M.Murry-Rust, S.Hartley, Proc.Roy.Soc., A126, 84(1929).
8. A.G.Ogston, Trans.Faraday Soc., 32, 1679 (1936).
9. I.I.Bezman, F.H.Verhock, J.Am.Chem.Soc., 67, 1330 (1945).
10. A.M.El-Aggan, D.C.Bradley, W.Wardlaw, J.Chem.Soc., 1958, 2092.
11. L.Thomas, E.Marum, Z.physik.Chem., 143, 177 (1929).
12. H.Rosenberg, Ph.D.Thesis, University of London, 1950.
13. M.Hlasko, E.Kamienski, Roczniki Chem., 7, 6 (1927).
14. H.Goldschmidt, P.Dahl, Z.physik.Chem., 114, 1 (1925).
15. T.Shedlovsky, R.L.Kay, J.Phys.Chem., 60, 151 (1956).
16. I.G.Murgulescu, Fl.Bărbulescu, A.Greff, Rev.Roumaine Chim., 10, Nr.5, 387 (1965).
17. G.I.Janz, S.S.Danyluk, Chem.Rev., 60, 209 (1960).

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЛ К СТАНДАРТНЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ
ХАРАКТЕРИСТИКАМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙI4. Энтальпии образования свободных радикалов
 $R^1R^2R^3C^\bullet$, $R^1R^2N^\bullet$, R^1O^\bullet и R^1OO^\bullet

Б.И.Истомин

Иркутский государственный университет, химический факультет, г. Иркутск

Поступило 22 марта 1974 г.

В рамках ПЛЛ и представления о ψ -взаимодействии выведены уравнения для $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ свободных радикалов $R^1R^2R^3C^\bullet$, $R^1R^2N^\bullet$, R^1O^\bullet и R^1OO^\bullet . Ошибки найденных корреляций значительно меньше интервалов экспериментальной неопределенности энтальпий образования радикалов. В рамках существующего объема данных (и их точности) для энтальпий образования алкильных радикалов гипотеза о возможности гиперконъюгационной стабилизации этих соединений не подтверждается. Вычисленные по корреляционным уравнениям величины ΔH_f° для радикалов $R^1R^2R^3C^\bullet$, $R^1R^2N^\bullet$ и R^1O^\bullet рекомендованы в качестве наилучших оценок истинных значений энтальпий образования этих соединений.

Развитые нами в работах^{I-5} представления ниже привлекаются для анализа зависимости от химического строения энтальпий образования $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ радикалов $R^1R^2R^3C^\bullet$, $R^1R^2N^\bullet$, R^1O^\bullet и R^1OO^\bullet , где R^1 — какие-либо алкильные заместители или H. В литературе имеется большое количество данных для ΔH_f° таких соединений. Мы сочли наиболее целесообразным анализировать все доступные данные*, считая их независимыми

*Использованные в работе значения $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ радикалов сведены в табл.2. Близкие значения для одних и тех же соеди-

оценками истинных теплот образования, сопряженными со случайными и/или систематическими ошибками.

Радикалы $R^1R^2R^3\cdot$

Если величины ΔH_f° таких радикалов, как и соответствующие величины для алканов $R^1R^2R^3R^4C$, описываются полилинейным разложением⁶ по параметрам взаимодействия¹⁻⁵ ψ , то должна существовать корреляция

$$\Delta\Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3\cdot) = a_0 + a_1 \sum_i \psi(R^i) + a_2 \sum_{i+j} \psi(R^i) \psi(R^j) + a_3 \prod_i \psi(R^i) \quad (1)$$

где $\Delta\Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3\cdot) = \Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3\cdot) - \sum_i \Delta H_f^\circ(R^iH)$ и

$a_1 = \psi(CH_3)$. При этом должны соблюдаться равенства $a_0 = \Delta H_f^\circ(CH_3\cdot)$ и $a_3 = a_2^2$, так как $a_2 = \alpha_r$ и $a_3 = \alpha_r^2$, где α_r — константа, характеризующая взаимодействие⁶ заместителей R^1 , R^2 и R^3 через мостик \dot{C} .

Величины ΔH_f° для 9 из II алкильных радикалов адекватно описываются (см. табл. I) уравнением (1). При этом действительно $a_0 = \Delta H_f^\circ(CH_3\cdot)$, тогда как $a_2 = a_3 = 0$, т.е. в пределах точности величин ΔH_f° вклад в последние взаимодействия между заместителями в радикалах $R^1R^2R^3\cdot$ отсутствует и должна существовать корреляция

$$\Delta\Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3\cdot) = a_0 + a_1 \sum_i \psi(R^i) \quad (2)$$

где $a_0 = \Delta H_f^\circ(CH_3\cdot)$ и $a_1 = \psi(CH_3)$.

Из табл. I и рис. I очевидно, что уравнение (2) описывает величины ΔH_f° 9 алкильных радикалов с превышающей экспериментальную неопределенность точностью. Отклонения точек для $(C_2H_5)_2CH\cdot$ и $(CH_3)_3CCH_2\cdot$ можно объяснить, по-видимому, систематическими ошибками в соответствующих энтальпиях образования.

нений усреднялись. Описывающиеся найденными здесь корреляции значения ΔH_f° в табл. 2 подчеркнуты; на рис. I, 2 и 5 им соответствуют незачерненные точки.

Таблица I
 Параметры корреляционных уравнений (1), (2), (4), (6), (8) и (9) и показатели корреляции для антагонистического образования $R^1R^2R^3$, R^1R^2N , R^1O и R^1O^* .

соединения	уравне ние	a_0	a_1	a_2	a_3	n	r(R)	S_0
$R^1R^2R^3O$	(1)	33.68 ± 0.98	2.36 ± 0.33	0.04 ± 0.13	-0.02 ± 0.06	9^0	0.9999	1.01
	(2)	33.00 ± 1.01	2.39 ± 0.15	---	---	11^B	0.9821	1.80
		33.65 ± 0.52	2.39 ± 0.08	---	---	9^0	0.9965	0.88
	(4)	34.29 ± 0.93	1.18 ± 0.48	1.50 ± 0.58	---	11^B	0.9904	1.40
	(6)	31.56 ± 1.75	2.39 ± 0.15	0.74 ± 0.73	---	11^B	0.9842	1.79
R^1R^2N	(8)	46.03 ± 1.86	3.40 ± 0.37	---	---	3^T	0.9942	2.04
		40.33 ± 0.37	3.12 ± 0.07	---	---	3^T	0.9997	0.41
R^1O^*	(9)	-11.35 ± 1.81	7.67 ± 0.57	---	---	8	0.9836	0.69
R^1O^0		-7.37 ± 4.39	7.95 ± 1.32	---	---	3	0.9865	1.34

$\Delta H^\circ(298^\circ K, g)$ для алканов взяты из 2 . Без учета точек для $(CH_3)_2CH$ и $(CH_3)_3COH$. В 3 учетом всех точек. 4 Данные из работы 15 . 5 Данные из работы 16 .

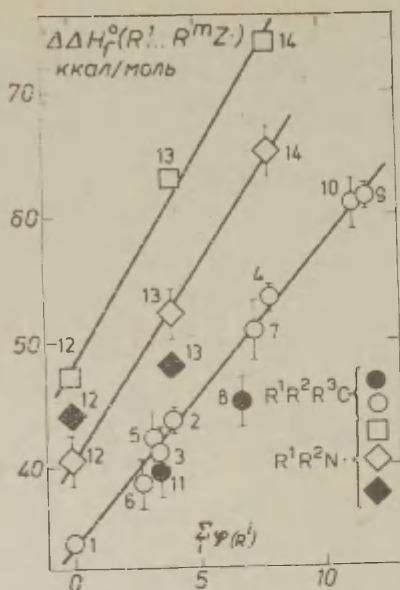


Рис. I. Зависимость величин $\Delta\Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^\bullet)$ и $\Delta\Delta H_f^0(R^1R^2N^\bullet)$ от $\sum \psi(R^i)$; \square - данные работы¹⁵; \diamond - данные из обзора¹⁶; \blacklozenge - данные из других источников. I. CH_3^\bullet ; 2. $CH_3CH_2^\bullet$; 3. $C_2H_5CH_2^\bullet$; 4. $(CH_3)_2CH^\bullet$; 5. $n-C_3H_7CH_2^\bullet$; 6. $(CH_3)_2CHCH_2^\bullet$; 7. $C_2H_5(CH_3)CH^\bullet$; 8. $(C_2H_5)_2CH^\bullet$; 9. $(CH_3)_3C^\bullet$; 10. $C_2H_5(CH_3)_2C^\bullet$; 11. $(CH_3)_3CCCH_2^\bullet$; 12. H_2N^\bullet ; 13. CH_3NH^\bullet ; 14. $(CH_3)_2N^\bullet$.

С другой стороны, существует хорошая корреляция (см. рис. 2)

$$\Delta\Delta H_f^0(R_1^\bullet) = (22.36 \pm 1.67) + (7.30 \pm 0.54)\psi(R^1) \quad (3)$$

$$n = 12 \quad r = 0.9737 \quad v_0 = 0.81 \text{ ккал/моль}$$

позволяющая формально рассматривать неспаренный электрон алкильного радикала как некую функциональную группу X (по аналогии с монозамещенными алканами^{2,3} R_1X). Точка $R_1 = H$ от корреляции (3) отклоняется в ту же сторону, что и при^{2,3} $X = ONO_2$, CN и т.д. Точка для $(C_2H_5)_2CH^\bullet$ отклоняется, как и в случае корреляции (2), в сторону стабилизации, что, по-видимому, подтверждает предположение о систематической ошибке в величине ΔH_f^0 этого радикала.

Для циклогексила и циклобутила известно по 2 значения ΔH_f^0 (см. табл. 2), по одному из которых удовлетворяют корре-

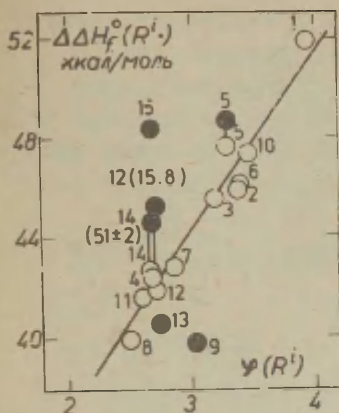


Рис. 2. Корреляция между величинами $\Delta\Delta H_f^0(R^i)$ и $\phi(R^i)$ для алкильных радикалов. 1. CH_3^\bullet ; 2. $\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet$; 3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$; 4. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^\bullet$; 5. $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CH}_2^\bullet$; 6. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2^\bullet$; 7. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}^\bullet$; 8. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$; 9. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}^\bullet$; 10. $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2^\bullet$; 11. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet$; 12. циклогексил; 13. циклопентил; 14. циклобутил; 15. циклопропил.

ляции (3). Отклонения точек для циклопропила и циклопентила имеют разные направления; интервал неопределенности Δn_f^0 циклопентила перекрывает "коридор ошибок" регрессии (3).

Корреляция (3) представляется несколько формальной из-за различий⁸ в геометрии алкильных радикалов R^i и соответствующих алкильных заместителей R_1 в алканах и их монозамещенных производных. Параметр $a_1 = 7.30 \pm 0.54$ уравнения (3) характеризует способность неспаренного электрона к ϕ -взаимодействию, а параметр a_0 — аддитивный вклад электрона в энтальпию образования радикала.

Проблема гиперконъюгационной стабилизации алкильных радикалов

Одной из причин относительной устойчивости радикала $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$ считается (см., например,⁸) его стабилизация гиперконъюгационным взаимодействием между H-C -связями и неспаренным электроном. При наличии в Δn_f^0 алкильных радикалов вклада гиперконъюгации в справедливости для последнего модели⁹⁻¹¹ α -водородной связи величины $\Delta\Delta H_f^0(R^1R^2R^3\text{C}^\bullet)$ должны описываться не уравнением (2), а уравнением:

$$\Delta\Delta H_f^0(R^1R^2R^3\text{C}^\bullet) = a_0 + a_1 \sum_1 \phi(R^1) + b \sum_1 n_H^4(R^1) \quad (4)$$

где $n_H^{\alpha}(R^1)$ - число α -Н-атомов в R^1 ; причем по определению физического содержания понятия гиперконъюгации (см. 11-14) должно выполняться условие $h < 0$. Уравнение (4) могло бы принимать форму (2) в случае сильной закоррелированности между параметрами $\sum \varphi(R^1)$ и $\sum n_H^{\alpha}(R^1)$. Эти величины действительно закоррелированы. Кроме того, имеется превосходная корреляция[‡]:

$$\sum_I n_H^{\alpha}(R^1) = (-12.70 \pm 0.98) + (1.84 \pm 0.09) \sum_I \varphi(R^1) + (4.23 \pm 0.35) n_H^d(C^{\circ}) \quad (5)$$

$$n = 11 \quad R = 0.9987 \quad S_0 = 0.18$$

где $n_H^d(C^{\circ})$ - число Н-атомов при радикальном центре.

Предполагая применимость уравнения (4) и используя апрорные значения $a_0 = 34.0$ ккал/моль, $a_I = 3.0$ и $h = -0.5; +0.5; -2.0$ и $+2.0$ ккал/моль, для II алкильных радикалов[‡] рассчитаны величины $\Delta\Delta n_f^{\alpha}(R^1 R^2 R^3 C^{\circ})$ и исследована возможность их корреляции только с параметрами $\sum \varphi(R^1)$. Оказалось, что при $h = \pm 0.5$ ккал/моль для всех радикалов существует отличная корреляция типа (2), обусловленная закоррелированностью между параметрами как уравнения (4), так и уравнения (5).

При $h = \pm 2.0$ ккал/моль (см. рис. 3 и 4) зависимость $\Delta\Delta n_f^{\alpha}(R^1 R^2 R^3 C^{\circ})$ от $\sum \varphi(R^1)$ распадается на ряд параллельных равноотстоящих прямых, объединяющих радикалы с одинаковыми числами $n_H(C^{\circ})$, т.е. из-за взаимосвязи (5) должна существовать корреляция

$$\Delta\Delta n_f^{\alpha}(R^1 R^2 R^3 C^{\circ}) = a_0 + a_1 \sum_I \varphi(R^1) + a_2 n_H(C^{\circ}) \quad (6)$$

Из уравнений (5), (6) и рис. 3, 4 очевидно, что наклоны параллельных прямых должны определяться знаком параметра h . При этом если $h < 0$ (гиперконъюгация), то корреляция по уравнению (2) с учетом всех II радикалов[‡] должна иметь худший статистический показатель r по сравнению с корреляцией по уравнению (2) при $h > 0$ ("антигиперконъюгация").

[‡]Для перечисленных в подписи к рис. 3 и 4 радикалов.

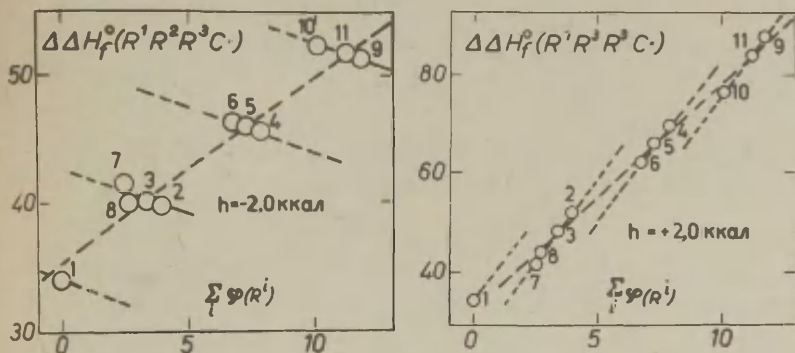


Рис. 3 и 4. Корреляции величин $\Delta\Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3C\cdot)$ и $\sum\phi(R^1)$ при наличии гиперконъюгационного (стабилизирующего, $h = -2.0$ ккал/моль) и "антигиперконъюгационного" (дестабилизирующего, $h = +2.0$ ккал/моль) взаимодействий между α -H-C-связями заместителей R^1 и радикальным центром. I. $CH_3\cdot$; 2. $CH_3CH_2\cdot$; 3. $C_2H_5CH_2\cdot$; 4. $(CH_3)_2CH\cdot$; 5. $C_2H_5(CH_3)CH\cdot$; 6. $(C_2H_5)_2CH\cdot$; 7. $(CH_3)_3CCH_2\cdot$; 8. $(CH_3)_2CHCH_2\cdot$; 9. $(CH_3)_3C\cdot$; 10. $(C_2H_5)_3C\cdot$; II. $C_2H_5(CH_3)_2C\cdot$.

Если принять, что величины ΔH_f° для $(C_2H_5)_2CH\cdot$ и $(CH_3)_3CCH_2\cdot$ не содержат систематических ошибок, то обращает внимание аналогия между рис. I и 4, а не между рис. I и 3. Действительно, при обработке данных по уравнению (4) получено значение $h = 1.50 \pm 0.58$ ккал/моль (см. табл. I). Таким образом, в рамках существующих экспериментальных данных (и их точности) для ΔH_f° алкильных радикалов мы вынуждены принять, что вместо гиперконъюгационной стабилизации этих радикалов имеет место их дестабилизация, вклад которой описывается той же математической моделью⁹⁻¹¹. Сдвинутой найденная корреляция не описывает полностью отклонения от регрессии (2) точки для $(C_2H_5)_2CH\cdot$. Последняя отклоняется от корреляции (4) на ~ 3 ккал/моль также в сторону стабилизации. Следовательно, до появления данных для других алкильных радикалов корреляцию

(4) можно считать не достаточно обоснованной и формальной, возникающей по причине закоррелированности между параметрами $\sum \varphi(R^1)$, $\Delta_H^\alpha(R^1)$ и $n_H(C^\bullet)$.

Радикалы $R^1R^2N^\bullet$

Значения $\Delta_{H_f}^\bullet$ таких радикалов удовлетворительно (см. рис. I и табл. I) описываются уравнением

$$\Delta\Delta_{H_f}^\bullet(R^1R^2N^\bullet) = a_0 + a_1 \sum \varphi(R^1) \quad (7)$$

где $a_0 = \Delta_{H_f}^\bullet(H_2N^\bullet)$ и $a_1 = \varphi(HN^\bullet)$. При этом величины $\Delta_{H_f}^\bullet$, найденные в работе¹⁵ (пиролиз бензиламинов), и принятые в обзоре¹⁶ (в основном пиролиз гидразинов), попадают на параллельные прямые. Следовательно, один из рядов значений содержит систематическую ошибку. Нам кажется, что данные из обзора¹⁶ ближе к истинным значениям $\Delta_{H_f}^\bullet$ N-радикалов. Они лучше описываются корреляцией (7) и совпадают (для H_2N^\bullet и $(CH_3)_2N^\bullet$) с принятыми в справочнике¹⁷ на основе более широкой компиляции.

Из уравнений (7) и (2) следует линейная взаимосвязь между величинами $\Delta\Delta_{H_f}^\bullet$ радикалов $R^1R^2N^\bullet$ и $R^1R^2CH^\bullet$. Действительно, используя для N-радикалов данные из¹⁶, найдено, что

$$\Delta\Delta_{H_f}^\bullet(R^1R^2N^\bullet) = (-2.77 \pm 0.94) + (1.27 \pm 0.02) \Delta\Delta_{H_f}^\bullet(R^1R^2CH^\bullet) \quad (8)$$

$$a_0 = 0.3 \text{ ккал/моль}$$

Радикалы R^1O^\bullet и R^1OO^\bullet

Соединения такого типа можно рассматривать как монозамещенные алканы R^1X с $X = O^\bullet$ и OO^\bullet . Следовательно, величины $\Delta_{H_f}^\bullet$ этих радикалов должны хорошо описываться уравнением^{2,3}

$$\Delta\Delta_{H_f}^\bullet(R^1X) = a_0 + a_1 \varphi(R^1) \quad (9)$$

где $a_0 = \Delta_H(X)$ - аддитивный вклад X в $\Delta_{H_f}^\bullet$, $a_1 = \varphi(X)$ - мера способности X к φ -взаимодействию. Из рис. 5 и табл. I очевидна справедливость такого предположения. От корреляции (9) для $X = O^\bullet$ значимо отклоняется в сторону дестабилизации точка для $R^1 = H$.

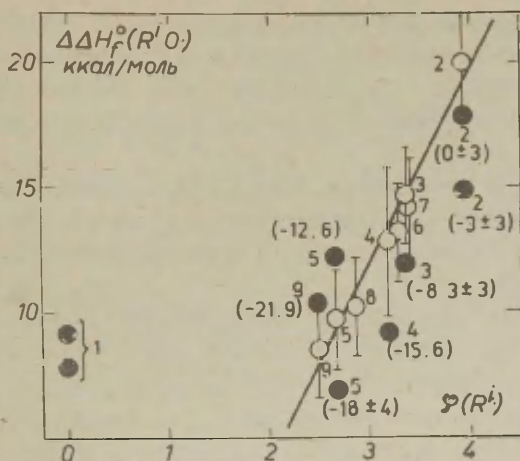


Рис. 5. Корреляция между $\Delta\Delta H_f^\circ(R^1O^\bullet)$ и $\psi(R^1)$.
 $R^1 =$: 1. H; 2. CH₃; 3. C₂H₅; 4. n-C₃H₇; 5. (CH₃)₂CH;
 6. n-C₄H₉; 7. i-C₄H₉; 8. s-C₄H₉; 9. t-C₄H₉.

Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной применимости представлений, развитых^{1-5,8} для валентно насыщеных соединений, к ΔH_f° свободных радикалов. Взаимодействия между заместителями в свободных радикалах $R^1R^2R^3C^\bullet$, $R^1R^2N^\bullet$, R^1O^\bullet и R^1OO^\bullet количественно описываются найденными из теплот образования алканов константами ψ соответствующих заместителей. Это еще раз доказывает определенную универсальность как формального типа ψ -взаимодействия, так и констант ψ для заместителей.

Факт существования корреляции (3), рассматривающей неспаренный электрон алкильного радикала как одновалентную функциональную группу, а также адекватность этой корреляции свидетельствуют о пропорциональности между энергетическими характеристиками монозамещенных алканов R^1X и соответствующих свободных радикалов $R^1\bullet$. Эта корреляция свидетельствует

также о том, что взаимодействие неспаренного электрона с остальной частью алкильного радикала R^{\cdot} в определенной степени формально однородно с взаимодействием соответствующих алкильных заместителей R^{\cdot} с заместителем CH_3 или другими группами X.

Гипотеза о возможности гиперконъюгационной стабилизации алкильных радикалов не подтверждается в рамках существующего объема данных (и их точности) для энтальпий образования таких соединений.

Отклонения точек* для $(CH_3)_3CSH_2$ и $(C_2H_5)_2SH$ можно было бы объяснить в рамках (см. табл. 1). корреляции по уравнению (6), предполагающей также наличие дополнительного дестабилизирующего взаимодействия, чей вклад пропорционален числу H-атомов при радикальном центре. Последнее взаимодействие формально должно быть аналогично наблюдавшемуся⁵ при корреляциях ΔH_f° алкилэтиленов и ацетиленов.

Основными источниками экспериментальных данных для величин ΔH_f° радикалов являются^{16,19,20} масс-спектрометрия и кинетика гомолитических реакций. При анализе результатов подобных экспериментов используются различные упрощающие допущения. Это приводит к неоднозначности и/или значительной неопределенности величин ΔH_f° радикалов (см. табл. 2). Ошибки корреляций (2), (8) и (9)¹ (для радикалов $R^{\cdot O}$) значительно меньше интервалов неопределенностей коррелируемых величин (см. табл. 1 и 2). Следовательно, эти корреляции могут служить дополнительными критериями для выбора между различными альтернативными экспериментальными данными. В табл. 2 приведены вычисленные по этим корреляционным уравнениям величины ΔH_f° радикалов. Нам кажется, что эти величины являются наилучшими оценками истинных тэплов образования свободных радикалов. Ошибки расчетных значений можно считать равными ошибкам соответствующих корреляций.

*Если допустить, что величины ΔH_f° для указанных радикалов правильны.

Таблица 2

Энтальпии образования радикалов (298°K, газообразное состояние, ккал/моль)

соединения	ΔH_f^a	n°	ссылки	ΔH_{fc}^b	соединения	ΔH_f^a	n°	ссылки	ΔH_{fc}^b
I	2	3	4	5	I	2	3	4	5
CH_3^\bullet	<u>34.0±1</u>	2	16, 17	33.7	$(CH_2)_2CH^\bullet$	<u>61±3</u> ^Г	1	20, 16	
	31.5	1	21		$(CH_2)_3CH^\bullet$	<u>51.1±1.0</u>	1	29	
	32.0	1	22			<u>49±3</u> ^Г	1	16	
	<u>30.6±2</u>	1	23		$(CH_2)_4CH^\bullet$	<u>22±3</u>	1	16	
$CH_3CH_2^\bullet$	<u>25.7±1</u>	2	16, 17	25.2	$(CH_2)_5CH^\bullet$	<u>12±3</u>	1	16	
$C_2H_5CH_2^\bullet$	<u>20.9±2</u>	2	16, 23	21.5		<u>15.8</u>	1	26	
	18.9	1	24		H_2N^\bullet	<u>44±2</u>	1	30	40.3
$(CH_3)_2CH^\bullet$	<u>17.6±1</u>	1	16	18.1		47.2	1	15	
$n-C_3H_7CH_2^\bullet$	<u>17.5±2</u>	1	16	16.4		<u>40±2</u> ^Г	1	16	
	<u>16.8</u>	1	25			<u>41.6±2</u>	1	17	
$(CH_3)_2CHCH_2^\bullet$	<u>13.8±2</u>	3	16, 20, 23	13.2	CH_3HN^\bullet	<u>34.3±2</u>	1	16	34.7
$C_2H_5(CH_3)CH^\bullet$	<u>12.6±2.4</u>	4	16, 23, 26,	13.0		<u>30 ± 2</u>	1	17	
			27			45.2	1	15	
$(C_2H_5)_2CH^\bullet$	<u>4.7±2</u>	1	23	9.5		<u>48 ± 2</u>	1	30	
$(CH_3)_3C^\bullet$	<u>7.7±1.3</u>	4	16, 20, 23,	8.1	$(CH_3)_2N^\bullet$	<u>29.3±2</u>	1	16	29.1
			26, 27			<u>28 ± 2</u>	1	17	
$C_2H_5(CH_3)_2C^\bullet$	<u>4.9±2.0</u>	2	23, 26	4.5		<u>51.± 2</u>	1	30	
$(CH_3)_3CCH_2^\bullet$	<u>7.3±2</u>	2	16, 23	9.7		<u>38.2</u>	1	15	

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
HC ^a	7.8	1	31		(CH ₃) ₃ CHO ^a	-18 ± 4	1	31, 34	-15.7
	9.3 ± 1	1	16, 17			-15 ± 2	1	16	
	8.9	1	32			-12.6	1	17	
CH ₃ O ^a	0 ± 3	4	31(3), 33 ^b	1.4	n-C ₄ H ₉ O ^a	-17 ± 2	1	16, 34	-16.4
			34		i-C ₄ H ₉ O ^a	-18 ± 2	1	16	-17.7
	<u>2.5 ± 2</u>	3	16, 17, 20		s-C ₄ H ₉ O ^a	-20 ± 2	1	16	-19.6
	-3 ± 3	1	33		t-C ₄ H ₉ O ^a	-21.9 ± 0.0	2	17, 31	-24.4
C ₂ H ₅ O ^a	-8.3 ± 3	4	31(3), 34	-5.7		-23.7 ± 4	3	31, 34, 16	
	<u>-6.6 ± 2</u>	4	16, 17, 31		HO ^a	5 ± 2	1	16	
	-5.1 ± 2 ^e	4			CH ₃ OO ^a	6.7	1	17	
n-C ₃ H ₇ O ^a	<u>-12.0 ± 3</u>	3	16, 31, 34	-11.8	C ₂ H ₅ OO ^a	-1.6	1	17	
	-15.6	1	31, 34		t-C ₄ H ₉ OO ^a	-19.2	1	17	

^aДля усредненных нами значений ΔH_f° приведен максимальный из интервалов неопределенностей усредняемых значений; для литературных значений - соответствующие интервалы неопределенности. Подчеркнутые значения использованы при вычислении коэффициентов корреляционных уравнений и считаются нами наиболее достоверными. На рис. 1, 2 и 5 этим значениям отвечают незачерненные точки. ^bЧисло экспериментальных значений, из которых вычислено среднее, приведенное во втором столбце; при n = 1 дано значение из указанного источника. ^cВеличины, рассчитанные по уравнениям (2), (8) и (9) и рекомендуемые нами в качестве наилучших оценок истинных энтальпий образования радикалов. Ошибки расчета равны ошибкам соответствующих корреляций. ^dПри корреляции принято, что константы φ для (CH₂)₂CH и (CH₂)₃CH равны среднему из констант для циклопентила и циклогексила. ^e"Наилучшее" значение 0 ± 3 ккал/моль. ^fСреднее из значений -4 и -5 ± 1, а также -7 ± 2 и -4.4 ± 1.0 ккал из работ ^{20, 31}

По уравнениям (2) и (8) величины ΔH_f° можно рассчитать для любых радикалов $R^1R^2R^3\cdot$ и $R^1R^2\dot{N}$ с мало разветвленными* алкильными заместителями R^1 . По уравнениям (9) величины ΔH_f° можно рассчитать для радикалов $R^1O\cdot$ и $R^1OO\cdot$ со всеми алкильными (т.е. насыщенными углеводородными) заместителями, для которых известны или могут быть рассчитаны (оценены) константы ψ .

Библиография

1. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 9, 433 (1972)
2. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 9, 469 (1972)
3. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 9, 847 (1972)
4. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 10, 537 (1973)
5. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 10, 567 (1973)
6. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", 1967
7. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Т., Химическая термодинамика органических соединений, "Мир", М.1971
8. Темникова Т.И., Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1962.
9. Kreevoy M.M., Taft R.W., J.Am.Chem.Soc., 77, 5590 (1955)
10. Taft R.W., Kreevoy M.M., J.Am.Chem.Soc., 79, 4011 (1957)
11. Kreevoy M.M., Eyring H., J.Am.Chem.Soc., 79, 5121 (1957)
12. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 9, 1089 (1972)
13. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед.,

*Возможно, что величины ΔH_f° для радикалов с сильно разветвленными алкильными заместителями R^1 , R^2 и R^3 будут отклоняться от корреляции (2) в сторону дестабилизации, как то имеет место⁴ в случае алканов $R^1R^2R^3R^4C$.

2, 1105 (1972)

14. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Теория валентности, гл.16, "Мир", М., 1968
15. Golden D.M., Solly R.K., Gas N.A., Benson S.W., J.Am. Chem.Soc., 94, 363 (1972)
16. Kerr J.A., Chem.Rev., 66, 465 (1966)
17. Термические константы веществ, Справочник, т.2,4, ВИНТИ АН СССР, М., 1966 - 1970 гг.
18. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 10, 583 (1973)
19. Cottrell T.L., The Strength of Chemical Bond, II edn., Butterworths, L., 1958
20. Бенсон С., Термохимическая кинетика, "Мир", м., 1971
21. Szwarc M., Taylor J.W., J.Chem.Phys., 23, 2310 (1955)
22. Lifshitz C., Long F.A., J.Phys.Chem., 69, 3731 (1965)
23. Teang W., Int.J.Chem.Kinetice, 1, 245 (1969)
24. Eeteban G.L., Kerr J.A., Trotman-Dickenson A.F., J.Chem.Soc., 3873 (1963)
25. Watkine K.W., O'Deen L.A., J.Phys.Chem., 73, 4094 (1969)
26. Tsang W., J.Phys.Chem., 76, 143 (1972)
27. Golden D.M., Benson S.W., Chem.Rev., 69, 125 (1969)
28. Teranishi H., Benson S.W., J.Am.Chem.Soc., 85, 2887 (1963)
29. McMillen D.F., Golden D.M., Benson S.W., Int.J.Chem.Kinetics, 4, 487 (1972)
30. Dibeler V.H., Franklin J.L., Reese R.M., J.Am.Chem.Soc., 81, 68 (1959)
31. Мортимер К., Теплоты реакций и прочность связей, "Мир", М., 1964
32. Gray P., Trans.Faraday Soc., 55, 408 (1959)
33. Haney M.A., Franklin J.L., Trans.Faraday Soc., 65, 1794 (1969)
34. Gray P., Trans.Faraday Soc., 52, 344 (1956)

ВЕРИФИКАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОЦЕНОК ЭНЕРГИЙ ГОМОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ

Б.И. Истомин

Институт нефте- и углехимического синтеза при
Иркутском государственном университете,
г.Ангарск, 665813

Поступило 14 мая 1974 г.

На основе энтальпий образования диссоциирующих веществ построен критерий (Ia) для верификации экспериментальных оценок энергий D_{298}° гомолитической диссоциации связей. С помощью этого критерия произведен анализ экспериментальных данных для 87 связей в различных соединениях и отобраны наилучшие оценки истинных энергий диссоциации для 58 связей. Реальная точность большей части отобранных значений D_{298}° составляет ± 1 ккал/моль.

По известным причинам (например, см. I-3) экспериментальные оценки энергий D_{298}° гомолитической диссоциации связей имеют, как правило, большую неопределенность и часто содержат значительные систематические ошибки. Однако методы верификации этих оценок отсутствуют*, хотя величины D_{298}° — основной источник оценок величин ΔH_f° для свободных радикалов.

С другой стороны, по теплотам образования $\Delta H_f^{\circ}(298^{\circ}\text{K}, \text{г})$ органических соединений накоплен к настоящему времени большой объем внутренне согласованной экспериментальной информации, имеющей значительно большую точность, чем таковая для

*Кроме метода, основанного на сопоставлении для одного радикала A оценок ΔH_f° , получаемых из различных величин D_{298}° для разных связей $A - X_1$. Метод требует уверенного знания величин $\Delta H_f^{\circ}(X_1)$, что возможно лишь для некоторых радикалов.

оценок D_{298}^0 .

Учитывая взаимосвязь¹⁻³ между величинами D_{298}^0 и $\Delta H_f^0(298^\circ\text{K}, g)$, на основе теплот образования можно построить простой метод верификации экспериментальных данных по энергиям диссоциации. Действительно, энергия гомолитической диссоциации $D_{298}^0(X_1-Y_1)$ связи между любыми X_1 и Y_1 должна удовлетворять тождеству

$$D^0(X_1-Y_1) - D^0(X_1-H) - D^0(Y_1-H) = -D_{298}^0(H-H) - [\Delta H_f^0(X_1Y_1) - \Delta H_f^0(X_1H) - \Delta H_f^0(Y_1H)] \quad (1)$$

На практике анализ оценок величин D_{298}^0 удобно проводить в координатах уравнения

$$\Delta \Delta D^0(X_1-Y_1) = D^0(X_1-Y_1) - D^0(X_1-H) - D^0(Y_1-H) = a + b[\Delta H_f^0(X_1Y_1) - \Delta H_f^0(X_1H) - \Delta H_f^0(Y_1H)] \quad (1a)$$

представляющего прямую с априорно известными параметрами $a = -D_{298}^0(H-H)$ и $b = -1.0$.

Предположим, что значения $\Delta H_f^0(298^\circ\text{K}, g)$ для любых соединений X_1Y_1 , X_1H и Y_1H известны с большой точностью, т.е. $s(\Delta H_f^0) \ll s(D_{298}^0)$. В таком случае отклонение точки $\Delta \Delta D^0(X_1-Y_1)$ от прямой (1a) будет свидетельствовать об ошибке по крайней мере в одной из оценок $D^0(X_1-Y_1)$, $D^0(X_1-H)$ и $D^0(Y_1-H)$. Величина такой ошибки будет равна величине отклонения соответствующей точки $\Delta \Delta D^0(X_1-Y_1)$ от прямой (1a). Возможность полной компенсации ошибок при расчете значений $\Delta \Delta D^0(X_1-Y_1)$ мало вероятна. Следовательно, распределение точек $\Delta \Delta D^0(X_1-Y_1)$ вокруг прямой (1a) должно быть случайным, если ошибки в оценках D^0 являются случайными.

В табл. 3 представлена выборка экспериментальных данных по энергиям диссоциации D_{298}^0 для 89^{те} связей в таких соединениях, для которых имеются экспериментальные значения $\Delta H_f^0(298^\circ\text{K}, g)$. Если для одной и той же связи имеются несколько литературных значений D_{298}^0 , эти значения рассматривают³

³Для связей $\text{CH}_3\text{CO}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{CN}$ взяты расчетные значения³ D_{298}^0 .

ся как независимые оценки истинных величин D_{298}° , сопряженные со случайными и/или систематическими ошибками. Если отдельные значения различаются в пределах 4 - 5 ккал/моль, то в качестве наиболее истинной оценки D_{298}° в табл.3 приведено их среднее, т.к. Керр оценивает³ неопределенность большей части экспериментальных данных по D_{298}° в ± 2 ккал/моль. Если оценки D_{298}° для одной связи группируются в несколько совокупностей, в табл.3 приведены средние значения для каждой совокупности, несмотря на то, что разность между такими средними может быть меньше 4-5 ккал/моль. Для усредненных нами значений D_{298}° в табл.3 приведены ошибки¹⁵ отдельного измерения. При расчете величин $\Delta H_f^{\circ}(X_1Y_j) - \Delta H_f^{\circ}(X_1H) - \Delta H_f^{\circ}(Y_jH)$ для изомерных пентанов значения ΔH_f° взяты у Гуда⁴, для остальных алканов - из компиляции⁵. Для большинства прочих соединений использованы отобранные в работах^{6-II} значения $\Delta H_f^{\circ}(298^{\circ}K, g)$. Для не рассмотренных в этих работах соединений соответствующие значения ΔH_f° взяты из литературы (см.табл.3). В табл.1 приведены использованные при расчете значений $\Delta \Delta D^{\circ}(X_1-Y_j)$ величины D_{298}° для связей $H-X_1$ в некоторых простых соединениях. Эти величины рассчитаны из ΔH_f° соответствующих атомов, радикалов и соединений и предполагаются точными (истинными). На основе данных табл.3 вычислены значения $\Delta \Delta D^{\circ}(X_1-Y_j)$ для 69 связей X_1-Y_j с $X_1, Y_j \neq H^*$. Зависимость этих значений от соответствующих величин $\Delta H_f^{\circ}(X_1Y_j) - \Delta H_f^{\circ}(X_1H) - \Delta H_f^{\circ}(Y_jH)$ представлена на рис.1^{xxx}, где нанесена также точка для $D^{\circ}(H-H)$, через которую должна пройти прямая (Ia). Если неопределенность в оценках $D^{\circ}(X_1-Y_j)$, $D^{\circ}(X_1-H)$ и $D^{\circ}(Y_j-H)$ принять равной³ ± 2 ккал/моль, то неопределенность в величинах $\Delta \Delta D_{298}^{\circ}$ составит¹⁵ $\approx \pm 4$ ккал/моль. Значения $\Delta \Delta D_{298}^{\circ}$ для 58 связей X_1-Y_j ($X_1, Y_j \neq H$) лежат в пределах этого интервала (см.

*При $X_1, Y_j = H$ критерий (I) вырождается в тривиальное тождество.

xxxКроме точек $\Delta \Delta D_{298}^{\circ}$ для NH_2-NH_2 , $HO-Cl$ и $HO-Br$, две последние из которых лежат в интервале ± 2 ккал/моль, а первая - в интервале ± 4 ккал/моль.

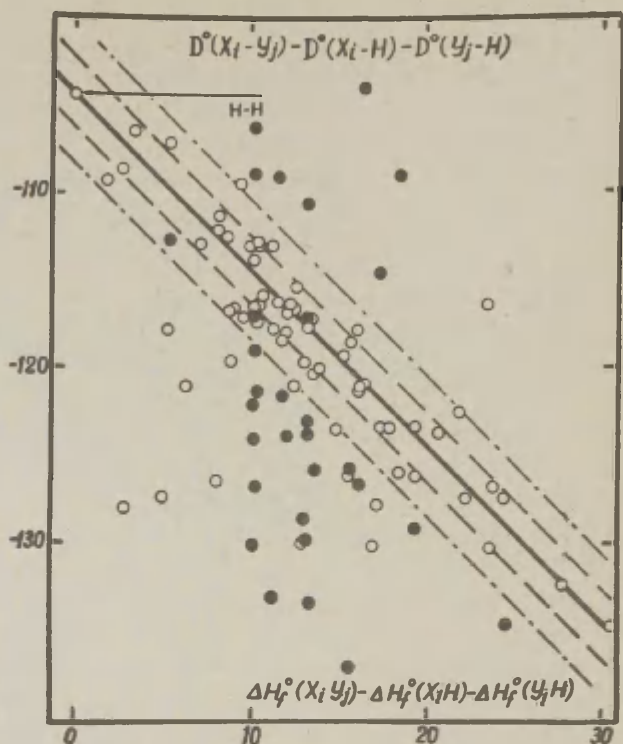


Рис. I. Графическая верификация экспериментальных оценок энергий гомолитической диссоциации связей $X_i - Y_j$. Прямая — — — — теоретическая зависимость (1а) $y = -104.2 - x$; прямые — — — — интервал неопределенности ± 2 ккал/моль для теоретической зависимости; прямые — . — . — интервал неопределенности ± 4 ккал/моль для теоретической зависимости; ● — дублирующие (см. текст) значения $\Delta\Delta D^\circ$ (газообразное состояние, 298°K, ккал/моль)

рис.1). Кроме того, значения $\Delta\Delta D^0$ для 43 из 56 связей попадают в интервал ± 2 ккал/моль, что соответствует неопределенности $\approx \pm 1$ ккал/моль в оценках $D^0(X_1-Y_j)$, $D^0(X_1-H)$ и $D^0(Y_j-H)$, используемых для расчета соответствующих значений $\Delta\Delta D^0(X_1-Y_j)$.

Таблица I

Энергии диссоциации $D_{298}^0(H-X_1)$ в некоторых простых соединениях $H-X_1$ (ккал/моль, газообразное состояние)

$H - X_1$	D_{298}^0	$\Delta H_f^0(X_1)$	$H - X_1$	D_{298}^0	$\Delta H_f^0(X_1)$
$H - H$	104.2	52.1 ^a	$H - I$	71.3	25.5 a,b
$H - F$	135.6	18.1 ^{a,b}	$H - OH$	119.2	9.3 b,c
$H - Cl$	103.2	29.1 ^{a,b}	$H - SH$	91.7	19.6 b-d
$H - Br$	87.5	26.7 ^{a,b}	$H - NH_2$	104.7	40 b,e,f

^aИз компиляции¹². ^bВеличина $\Delta H_f^0(HX_1)$ взята из⁶. ^cВеличина $\Delta H_f^0(X_1)$ взята из¹³. ^dРассчитано относительно $S_2(g)$. ^eВеличина $\Delta H_f^0(NH_2)$ взята из обзора³. ^fСм. также работу¹⁴.

Следовательно, за основу практического* критерия верификации оценок энергий $D^0(X_1-Y_j)$, $D^0(X_1-H)$ и $D^0(Y_j-H)$ можно принять попадание соответствующих значений $\Delta\Delta D^0(X_1-Y_j)$ в "коридор ошибок" ± 2 ккал/моль для прямой (Ia). Значения $D^0(X_1-Y_j)$, $D^0(X_1-H)$ и $D^0(Y_j-H)$, используемые для расчета попадающих в этот интервал значений $\Delta\Delta D^0(X_1-Y_j)$, следует считать наилучшими оценками истинных энергий диссоциации связей X_1-Y_j , X_1-H и Y_j-H . Отобранные таким образом значения энергий диссоциации подчеркнуты в табл.3 прямой линией. Те значения $D^0(X_1-Y_j)$ при $X_1, Y_j \neq H$, для которых точки $\Delta\Delta D^0$ попали в интервалы $[+2; +4]$ или $[-4; -2]$, подчеркнуты в табл.3 волнистой линией. Зачерненные точки на рис.1 являются альтернативными по отношению к лежащим в интервале ± 2

*Критерий ослаблен, так как предполагает возможность небольших случайных ошибок в оценках энергий диссоциаций. Жесткий критерий требовал бы отбора только тех точек $\Delta\Delta D^0$, которые попадают на теоретическую прямую (см. уравнение (I) или (Ia)).

ккал/моль точкам $\Delta\Delta D^{\circ}$ для тех же связей x_1-y_j . Такие точки возникают при наличии альтернативных неусредняемых нами оценок D°_{298} для одной и той же связи. Таким образом, критерий (Ia) позволяет производить выбор наиболее близкой к истинной среди альтернативных оценок D° .

В табл. 2 сведены результаты корреляции в координатах уравнения (Ia) значений $\Delta\Delta D^{\circ}(x_1-y_j)$, попадающих в интервалы ± 2 ккал/моль и ± 4 ккал/моль при верификационной прямой,

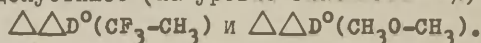
Таблица 2

Коэффициенты уравнения (Ia) для отобранных значений

$$\Delta\Delta D^{\circ}(x_1-y_j)$$

"коридор ошибок" ккал/моль	a, ккал/моль	b	n	r	s ₀ ^a
± 2	-104.59 ± 0.35	-0.99 ± 0.02	43	0.9938	1.28
± 4	-105.28 ± 0.40	-0.97 ± 0.02	54 ^б	0.9877	1.65

^aОшибки¹⁵ корреляции в целом. ^бИсключены из-за превышающих допустимое (на уровне значимости 5%) отклонений точки



Для "коридора ошибок" ± 2 ккал/моль коэффициенты a и b регрессии (Ia) не отличаются значимо от теоретических значений -104.2 ккал/моль и -1.0 соответственно. Следовательно, точки $\Delta\Delta D^{\circ}$ в этом интервале имеют случайное распределение, возникающее из-за случайного характера ошибок в соответствующих оценках величин $D^{\circ}(x_1-y_j)$, $D^{\circ}(x_1-\text{H})$ и $D^{\circ}(y_j-\text{H})$. Коэффициенты a и b для регрессии (Ia) при "коридоре ошибок" ± 4 ккал/моль значимо отличаются от ожидаемых значений. Причем значение $a < -104.2$ свидетельствует об асимметрическом распределении точек $\Delta\Delta D^{\circ}$ в интервале $[-4; +4]$ ккал/моль вокруг прямой (I), обусловленном большей заселенностью (см. рис. I) интервала $[-4; -2]$ по сравнению с интервалом $[+2; +4]$ ккал/моль. Анализ всей совокупности попавших в интервал $[-2; +2]$ точек $\Delta\Delta D^{\circ}$ свидетельствует о том, что оценки $D^{\circ}(x_1-\text{H})$ и $D^{\circ}(y_j-\text{H})$, как правило, более точны, чем оценки $D^{\circ}(x_1-y_j)$. Следовательно,

преимущественное отклонение точек $\Delta\Delta D^0(x_1-y_j)$ вниз* от прямой $y = -104.2 - x$ может быть обусловлено тем, что соответствующие оценки $D^0(x_1-y_j)$ меньше истинных теплот диссоциации связей x_1-y_j . Возможными причинами подобной заниженности могут быть завышенные значения энергий активации для обратных реакций в случае процессов замещения и пренебрежение (например, см.³) температурными поправками в случае энергий активации реакций пиролиза.

Критерий верификации (Ia) не универсален. Он не приложим, например, к оценкам энергий диссоциации связей C-N и C-S в нитросоединениях, сульфоксидах и сульфонах. Однако этот критерий не является и единственно возможным, поскольку можно построить множество аналогичных (I) тождеств

$$D^0(x_1-y_j) - D^0(x_1-z) - D^0(y_j-z) = -D^0(z-z) - \\ - [\Delta H_f^0(x_1y_j) - \Delta H_f^0(x_1z) - \Delta H_f^0(y_jz)] \quad (3)$$

для различных z (например, $z = CH_3$, OH и т.д.). Применимость этих тождеств для верификации оценок энергий диссоциации будет ограничиваться только доступностью термохимической информации для соединений x_1y_j , x_1z и y_jz . Очевидно, что при $z = CH_3$ критерий (3) будет приложим и к энергиям связей C-N и C-S в нитросоединениях, сульфоксидах и сульфонах.

*Следует заметить, что в ту же сторону от прямой (I) отклоняется и большая часть (см. рис. I, зачерненные точки) точек $\Delta\Delta D^0(x_1-y_j)$ для альтернативных значений (см. табл. 2) $D^0(x_1-y_j)$.

Таблица 3

Экспериментальные оценки энергий $D_{298}^{\circ}(X_1-Y_j)$ гомолитической диссоциации связей X_1-Y_j (газообразное состояние, ккал/моль)

K°	X_1	Y_j	$D_{298}^{\circ}(X_1-Y_j)$	n^b	ссылки	K°	X_1	Y_j	$D^{\circ}(X_1-Y_j)^a$	n^b	ссылки
1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
I	H	H	104.2 ^c			I3	CN	H	129.3 ^{d, e}		
2	CH ₃	H	103.0 \pm 1.0	7	16-23	I4	C ₆ H ₅	H	104.5 \pm 2.4 ^e	4	48-51
3	C ₂ H ₅	H	97.6 \pm 0.8	2	16, 18				110.1 \pm 1.3	4	52-55
4	n-C ₃ H ₇	H	98.6 \pm 0.6	2	16, 25	I5	CNCH ₂	H	86 \pm 2 ^e	I	56
5	i-C ₃ H ₇	H	94.5 \pm 0.0	2	19, 26				\geq 79	I	57
6	t-C ₄ H ₉	H	90.6 \pm 0.9	3	16, 19, 27	I6	CH ₃ O	H	100.5 \pm 2.1 ^h	2	3, 58
7	CH ₂ =CH	H	103.8 \pm 1.8 ^e	2	28, 29	I7	CHO	H	89 \pm 4 ^g	2	59, 60
8	(CH ₃) ₂ CH	H	94.5 ^g						80.2 \pm 2.0	3	61-63
	(CH ₃)CH								74.7	I	64
9	CH ₃ CO	H	88 \pm 2 ^{d, e}			I8	CCl ₃	H	92.2 \pm 3.2 ^f	4	44, 65-67
IO	CH ₂ =CHCH ₂	H	86.2 \pm 1.8 ^e	2	30, 31	I9	C ₆ H ₁₁	H	94.5	2	68, 69
II	C ₆ H ₅ CH ₂	H	84.7 \pm 0.6 ^e	3	32-35	20	CH ₂ Cl	H	97 ⁱ	I	66
			77.5	I	36				88 \pm 5	I	44
			90.0	I	37	21	CHCl ₂	H	92 ^f	I	66
I2	CF ₃	H	106.2 \pm 0.3 ^f	5	20, 39-42				75 \pm 2	I	44
			103.5 \pm 0.4	4	43-46	22	CBr ₃	H	96.0 \pm 1.6 ^j	I	70
			109	I	47	23	CH ₃	CH ₃	87.5 \pm 2.2	8	72-79

1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
	CH ₃	CH ₃	80.2 \pm 1.2	2	80.8I	38	I	CH ₃	54.9 \pm 1.5 ¹	5	2I, II0-II3
			69	I	82	39	Br	CH ₃	67 \pm 0.0 ¹	3	II4-II6
24	C ₂ H ₅	CH ₃	83.5 \pm 2.1	2	72, 83	40	CH ₃ O	CH ₃	81.0 ^h	I	60
			67.2	I	84	41	HO	CH ₃	90 ¹	I	II7
25	n-C ₃ H ₇	CH ₃	86.3	I	85	42	SH	CH ₃	67 \pm 2 ¹	I	II8
26	i-C ₃ H ₇	CH ₃	81.6 \pm 1.5	4	86-89	43	NN ₂	CH ₃	91 ¹	I	II9
27	t-C ₄ H ₉	CH ₃	80.6 \pm 2.4	3	86, 90, 9I	44	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅	68.5 \pm 0.5 ^e	I	32
28	(CH ₃) ₂ CH (CH ₃)CH	CH ₃	81.1	I	92				57.5	I	I20
29	CH ₂ =CH	CH ₃	85.8 ^e	I	93	45	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	86.3	I	85
			94.0	I	94				78.	I	I21
30	CH ₃ CO	CH ₃	69.9 \pm 1.6 ^K	5	95-99	46	C ₂ H ₅	I	52.0 \pm 1.4 ¹	6	II2, II5, I22- -I25
31	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₃	60.6 \pm 2.2	2	I00, I0I				45.0	I	I25
			69.5 \pm 2.0 ^e	I	I02	47	C ₂ H ₅	CI	83 \pm 7 ¹	I	I26
32	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	63.2 ^e	I	I03	48	C ₂ H ₅	Br	65 ¹	I	I26
			69.9 \pm 0.7	3	32, I04, I05	49	C ₂ H ₅	OH	90	I	II7
33	CF ₃	CH ₃	99.7 \pm 2.0 ^f	I	I06	50	C ₆ H ₅ CH ₂	n-C ₃ H ₇	66.1 \pm 1.6 ^e	2	32, I27
34	CH	CH ₃	I04.6 \pm 0.6 ^e	2	I07, I08	51	CH ₃ CO	CH ₃ CO	66.6 \pm 0.8 ¹	2	I28, I29
35	C ₆ H ₅	CH ₃	91 ^e	I	72	52	CN	CN	145 \pm 6 ^m	I	I3I
36	CNCH ₂	CH ₃	72.7 \pm 1.4 ^e	I	56				I25 \pm 8	I	I32
37	Cl	CH ₃	80 ¹	I	I09	53	CHO	CHO	71.5 \pm 0.3 ^m	I	I34

1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
54	$1-C_3H_7$	$1-C_3H_7$	76.0	I	92	74	CF_3	Cl	80.3 ± 1.0	2	I37, I55
55	$t-C_4H_9$	$1-C_3H_7$	73.0	I	86	75	$C_6H_5CH_2$	Cl	70.0^f	2	I56
56	$t-C_4H_9$	$t-C_4H_9$	68.5	I	86	76	$C_6H_5CH_2$	Br	51 ± 1^g		3, I39, I57, I58
57	$CH_2=CHCH_2$	$1-C_3H_7$	$\sim 54.5^e$	I	I35	77	$C_6H_5CH_2$	I	39.5 ± 0.7^f	2	II5, I61, I62
58	$1-C_3H_7$	I	46.1^1	I	II2				43.7	I	II2
59	$CH_2=CHCH_2$	$t-C_4H_9$	65.5^e	I	I36	78	$C_6H_5CH_2$	NH_2	59.4 ± 0.6^t	2	I63, I64
60	$t-C_4H_9$	I	45.1^1	I	II2	79	$C_6H_5CH_2$	SH	53 ± 2^f	I	II8
61	CCl_3	Cl	68 ± 3^f	I	43, I37	80	C_6H_{11}	I	49.2^u	I	I68
62	CCl_3	Br	49.5^n	I	43, II6	81	$n-C_4H_9$	I	49.0^1	I	II2
63	$CH_2CH=CH_2$	Br	47.5 ± 2.0^0	I	I39	82	$n-C_3H_7$	I	52.0 ± 2.8^1	2	II2, I69, I70
64	$CH_2=CHCH_2$	I	39.0^p	I	II2	83	CH_3CO	I	50.7^w	I	I71
			$35 - 37$	I	II5	84	CH_2Cl	Br	61.0^v	I	II6
65	$CH_2=CHCH_2$	Cl	59.3^f	I	I40	85	$CHCl_2$	Br	53.5^v	I	II6
66	$CH_2=CHCH_2$	$CH_2=CH$	56.0^q	I	I43	86	CBr_3	Br	49.0	I	II6
		CH_2	45.6	I	I44				56.2 ± 1.8^x	I	70
67	C_6H_5	Br	70.9^m	I	I46	87	$CHCl_2$	I	42.4^v	I	I68
68	C_6H_5	I	55.5 ± 2.1^m	2	II2, II5	88	HO	Cl	60 ± 3^y	I	I73
69	C_6H_5	CF_3	103.6 ± 2.5^f	I	I47	89	HO	I	56 ± 3^z	I	I73
70	C_6H_5	C_6H_5	81 ± 8^m	I	I49	90	HO	Br	56 ± 3^z	I	I73
71	CF_3	CF_3	94.4 ± 4.0^f	I	I50, I5I	91	NH_2	NH_2	54.0^o	I	I75
72	CF_3	F	129.3 ± 2.0^f	I	I06				60 ± 4	I ^B	
73	CF_3	Br	70.0 ± 0.7^x	5	I52-I54						
74	CF_3	Cl	86.1 ± 0.8^x	I	I54						

^aДля усредненных нами значений D_{298}° приведены ошибки отдельного измерения; для литературных значений — соответствующие интервалы неопределенностей. ^bЧисло экспериментальных значений D° , из которых вычислено приведенное в предыдущем столбце среднее; если $n=1$, дано значение из указанного источника. ^cСм. табл.2. ^dТермохимический расчет³. ^eЗначение $\Delta H_f^{\circ}(298^{\circ}\text{K}, \text{г})$ из работы⁷. ^fЗначение $\Delta H_f^{\circ}(298^{\circ}\text{K}, \text{г})$ из компиляции¹¹. ^gПринято в работе³. ^hЗначение $\Delta H_f^{\circ}(\text{г})$ из компиляции⁸. ⁱЗначение $\Delta H_f^{\circ}(298^{\circ}\text{K}, \text{г})$ из компиляции⁶. ^jДля $\Delta H_f^{\circ}(\text{г})$ соединения $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ известны 2 значения: 4 ккал/моль (см. ¹³) и 10 ккал/моль (см. ⁷¹). Первое кажется более вероятным. ^kЗначение $\Delta H_f^{\circ}(298^{\circ}\text{K}, \text{г})$ из компиляции¹⁰. ^l $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = -78.4 \pm 0.3$ ккал/моль — среднее из значений^{5, 130}. ^mЗначение $\Delta H_f^{\circ}(\text{г})$ взято из нашей компиляции в работе¹³³. ⁿ $\Delta H_f^{\circ} = -10.0 \pm 1.5$ ккал/моль — среднее из значений -8.9 (см. ⁶⁵) и -11.0 (см. ¹³⁸) ккал/моль. ^oЗначение $\Delta H_f^{\circ}(\text{г})$ из работы¹⁴¹. ^p $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = 22.9$ ккал/моль из работы¹⁴². ^q $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = 20.0$ ккал/моль из работы¹⁴⁵. ^r $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = -167.0$ ккал/моль — отобрано¹⁴⁸ Колесовым В.П.. ^s $\Delta H_f^{\circ} = 19.4 \pm 0.8$ ккал/моль — среднее из значений из работ^{159, 160}. ^tЗначение $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = 14$ ккал/моль вычислено из $\Delta H_f^{\circ}(1) = 2.0$ (см. ¹⁶⁵) и ΔH_v° , оцененной по Клагесу¹⁶⁶; ^u t_b взято из¹⁶⁷. ^vВ связи с отклонением экспериментального значения от корреляции $\Delta\Delta H_f^{\circ}(R_1 I) = f(\psi_R)$ (см. ⁶) здесь использовано значение $\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I})$, вычисленное по этой корреляции. Значения ψ_I и ΔH_I взяты из работы⁶. ^w $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = -12$ ккал/моль (см. ⁷¹). ^x $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = -31.2$ ккал/моль (см. ¹⁷²). ^y $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = 19.5$ ккал/моль — среднее из значений^{71, 138}. ^z $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = -21.2$ ккал/моль — среднее из трех значений (см. ¹⁷⁴). ^{aa}Значения $\Delta H_f^{\circ}(\text{г})$ взяты из¹⁷⁴. ^{ab} $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = 22.8$ ккал/моль (см. ⁹). ^{ac}Результаты Шварца по пиролизу. Цит. по¹.

Л и т е р а т у р а

- I. Мортимер К., Теплоты реакций и прочности связей,
гл.7, "Мир", М., 1964
2. Benson S.W., J.Chem.Educ., 42, 502 (1965)
3. Kerr J.A., Chem.Rev., 66, 502 (1966)
4. Good W.D., J.Chem.Thermodyn., 2, 237 (1970)
5. Сталл Д., Вестрам Э., Синке Г., Химическая термодинамика
органических соединений, "Мир", М., 1971
6. Истомин Б.И., Палым В.А., Реакц.способ.орг.соед.,
9, 469 (1972)
7. Истомин Б.И., Палым В.А., Реакц.способ.орг.соед.,
9, 847 (1972)
8. Истомин Б.И., Палым В.А., Реакц.способ.орг.соед.,
9, 1105 (1972)
9. Истомин Б.И., Палым В.А., Реакц.способ.орг.соед.,
10, 537 (1973)
10. Истомин Б.И., Палым В.А., Реакц.способ.орг.соед.,
10, 567 (1973)
11. Истомин Б.И., Палым В.А., Реакц.способ.орг.соед.,
10, 583 (1973)
12. Киреев В.А., Методы практических расчетов в термодина-
мике химических реакций, "Химия", М., 1970
13. Термические свойства веществ, Справочник под ред.
В.П. Глушко и др., т. I-5, ВНИИТ АН СССР, 1965-1972
14. Истомин Б.И., , Реакц.способ.орг.соед.,
11, вып. I, (1974)
15. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А., Математическая обработ-
ка физико-химических данных, МГУ, 1970
16. Stevenson D.P., Trans.Paraday Soc., 49, 867 (1953)
17. Kistiakowsky G.B., van Artsdalen E.R., J.Chem.Phys.,
12, 469 (1944)
18. Fettis G.C., Knox J.H., Trotman-Dickenson A.F.,
J.Chem.Soc., 4177 (1960)
19. Fettis G.C., Trotman-Dickenson A.P., J.Chem.Soc.,
3037 (1961)

20. Amphetlett J.C., Whittle B., Trans. Faraday Soc., 64, 2130 (1968)
21. Golden D.M., Walsh R., Benson S.W., J. Am. Chem. Soc., 87, 4053 (1965)
22. Kondratiev V.H., 10th Symposium on Combustion (Cambridge), 1965, p. 319, цитируется по ²⁴
23. Palmer H.B., Hirt T.J., J. Phys. Chem., 67, 709 (1963)
24. Веденеев В.И., Кибкало А.А., Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций, "Наука", 1972
25. Jackson W.M., McNesby J.R., Derwent B., J. Chem. Phys., 37, 1610 (1962)
26. Nagia P.S., Benson S.W., J. Am. Chem. Soc., 86, 2773 (1964)
27. Teranishi H., Benson S.W., J. Am. Chem. Soc., 85, 2887 (1963)
28. Harrison A.G., Lossing P.P., J. Am. Chem. Soc., 82, 519 (1960)
29. Trotman-Dickenson A.F., Verbeke G.J.O., J. Chem. Soc., 2580 (1961)
30. Golden D.M., Rodgers A.S., Benson S.W., J. Am. Chem. Soc., 88, 3196 (1966)
31. Egger K.W., Golden D.M., Benson S.W., J. Am. Chem. Soc., 86, 5420 (1964)
32. Bateban G.L., Kerr J.A., Trotman-Dickenson A.F., J. Chem. Soc., 3873 (1963)
33. Price S.J.W., Can. J. Chem., 40, 1310 (1962)
34. Anderson H.R., Sheraga H.A., Van Artsdalen E.R., J. Chem. Phys., 21, 1258 (1953)
35. Walsh R., Golden D.M., Benson S.W., J. Am. Chem. Soc., 88, 650 (1966)
36. Szwarc M., Nature, 160, 403 (1947)
37. Blades H., Blades A.T., Steacie E.W.R., Can. J. Chem., 32, 298 (1954)
38. Бенсон С., Термохимическая кинетика, "Мир", М., 1971
39. Goy C.A., Lord A., Pritchard H.O., J. Phys. Chem., 71, 1086 (1967)

40. Amphlett J.C., Coomber J.W., Whittle E., J.Phys.Chem., 70, 593 (1966)
41. Coomber J.W., Whittle E., Trans.Faraday Soc., 62, 2183 (1966)
42. Tarr A.M., Coomber J.W., Whittle E., Trans. Faraday Soc., 61, 1182 (1965)
43. Farmer J.B., Henderson I.H.S., Lossing F.P., Marsden D.G.H., J.Chem.Phys., 24, 348 (1956)
44. Martin R.H., Lampe F.W., Taft R.W., J.Am.Chem.Soc., 88, 1353 (1966)
45. Pritchard G.O., Pritchard H.O., Schiff H.I., Trotman-Dickenson A.F., Trans.Faraday Soc., 52, 849 (1956)
46. Pritchard G.O., Thommarson R.L., J.Phys.Chem., 68, 568 (1964)
47. Corbett P., Tarr A.M., Whittle E., Trans.Faraday Soc., 59, 1609 (1963)
48. Duncan E.J., Trotman-Dickenson A.F., J.Chem.Soc., 4672 (1962)
49. Fielding W., Pritchard H.O., J.Phys.Chem., 66, 821 (1962)
50. Trotman-Dickenson A.F., Steacie E.W.R., J.Chem. Phys. 19, 329 (1951)
51. Charles S.W., Whittle E., Trans.Faraday Soc., 56, 794 (1960)
52. Chamberlain G.A., Whittle E., J.Chem.Soc., Faraday.I. 68, 88 (1972)
53. Bérces T., Márta F., Szilagyí I., J.Chem.Soc., Faraday, I, 68, 867 (1972)
54. Rodgers D.M., Golden S.W., Benson S.W., J.Am.Chem.Soc., 89, 4578 (1967)
55. Chamberlain G.A., Whittle E., Trans.Faraday Soc., 67, 2077 (1971)
56. Hunt M., Kerr J.A., Trotman-Dickenson A.F., J.Chem.Soc., 5074, (1965)
57. Pottier R.F., Lossing F.P., J.Am.Chem.Soc., 83, 4737 (1961)
58. Tarr A.M., Whittle E., Trans.Faraday Soc., 60, 2039 (1964)

59. Calvert G., J.Phys.Chem.,61, 1206 (1957)
60. Anderson K.H., Benson S.W., J.Chem.Phys.,39, 1677 (1963)
61. Brand J.C.D., Reed R.I., J.Chem.Soc., 2386 (1957)
62. Klein R., Schoen L.J., J.Chem.Phys.,24, 1094 (1956)
63. Shannon T.W., Harrison A.S., Can.J.Chem.,39, 392 (1961)
64. Reed R.I., Trans.Faraday Soc., 52, 1195 (1956)
65. Benson S.W., J.Phys.Chem.,23, 2044 (1955)
66. Lossing F.P., Bull.chim.Belges, 81, 125 (1972)
67. Szwarc M., Schon A.H., J.Chem.Phys.,19, 656 (1951)
68. Jones S.H., Whittle E., J.Chem.Kinetics,2, 479 (1970)
69. Trotman-Dickenson A.F., Chem.Ind., 379 (1965)
70. King K.D., Golden D.M., Benson S.W., J.Phys.Chem., 75, 987 (1971)
71. Юдин Б.В., Хачкурузов Г.А., Труды ГИПХ, 42, 132 (1959)
72. Kandel J., J.Chem.Phys., 22, 1496 (1954)
73. Quinn C.P., Proc.Roy.Soc., A275, 190 (1963)
74. Leigh C.H., Szwarc M., Bigeleisen J., J.Am.Chem.Soc., 77, 2193 (1955)
75. Davis H.G., Williamson K.D., Proceeding of 5th World Petrol Congress (1959), N.Y., Sect., 4, 37 (1960); ЦИТ. по²⁴
76. Lin M.C., Back M.H., Can.J.Chem.,44, 505 (1966)
77. Pratt G.L., Proc.Roy.Soc., A293, 235 (1955)
78. Trenwith A.P., Trans.Faraday Soc.,62, 1538 (1966)
79. Steel C., Laidler K.J., J.Chem.Phys.,34, 1827 (1961)
80. Skinner G.B., Ball W.E., J.Phys.Chem.,64, 1025 (1960)
81. Gordon A.S., Symposium on the Kinetics of Pyrolytic Reactions (Ottava), 1964; ЦИТ. по⁷⁶
82. Кнорре В.Г., Козлов Г.И., ЖФХ, 6, 109 (1963)
83. Trotman-Dickenson A.P., Gas Kinetics, London, 1955, p.125
84. Laidler K.J., Saget N.H., Wojciechowski B.W., Proc. Roy.Soc., A270, 242 (1962)
85. Purnell J.H., Quinn C.P. Proc.Roy.Soc.,A270, 267 (1962)
86. Tsang W., J.Chem.Phys.,44, 4283 (1966)

87. Brooke C.T., Trans.Faraday Soc., 62, 935 (1966)
88. Konar R.S., Purnell J.H., Quinn C.P., J.Chem.Soc., (A), 1543 (1967)
89. Konar R.S., Marshall R.M., Purnell J.H., Trans.Faraday Soc., 64, 405 (1968)
90. Engel J., Comte A., Lefort M., Niclaude M., Compt.rend., 244, 453 (1957)
91. Taylor J.B., Hutchings D.A., Frich K.J., J.Am.Chem.Soc., 91, 2215 (1969)
92. Tsang W., J.Chem.Phys., 43, 352 (1965)
93. Chappell G.A., Show H., J.Phys.Chem., 72, 4672 (1968)
94. Marshall R.M., Purnell J.H., Shurlock B.C., Can.J.Chem., 44, 2778 (1966)
95. Steacie E.W.R., Atomic and Free Radical Reactions, N.Y., 1946, p.133
96. Majer J.R., Patrick C.R., Robb J.C., Trans.Faraday Soc., 57, 14 (1961)
97. Гильбурд М.М., Моин Ф.Б., Шевчук В.У., Кинетика и катализ, 7, 157 (1966)
98. Clark D., Pritchard H.O., J.Chem.Soc., 2136 (1956)
99. Szwarc M., Taylor J.W., J.Chem.Phys., 23, 2310 (1955)
100. Szwarc M., Sehen A.H., J.Chem.Phys., 18, 237 (1950)
101. Kerr J.A., Spenser R., Trotman-Dickenson A.F., J.Chem. Soc., 6452 (1965)
102. Halstead M.D., Quinn C.P., Trans.Faraday Soc., 64, 103 (1968)
103. Szwarc M., J.Chem.Phys., 17, 431 (1949)
104. Kominar R.J., Jacko H.G., Price S.J., Can.J.Chem., 45, 575 (1967)
105. Crowne G.W.P., Grigulis V.J., Thossell J.J., Trans.Faraday Soc., 65, 1051 (1969)
106. Coomber J.W., Whittle E., Trans.Faraday Soc., 63, 1394 (1967)
107. Long L.H., Proc.Roy.Soc., A192, 143 (1949)
108. McDowell C.A., Warren J.W., Trans.Faraday Soc., 48, 1084 (1952)

109. Loaeing F.P., Ingold K.U., Henderson I.H.S., J.Chem. Phys., 26, 18 (1957)
110. McDowell C.A., Cox B.G., J.Chem.Phys., 20, 1496 (1952)
111. Flowers M.C., Benson S.W., J.Chem.Phys., 38, 882 (1963)
112. Butler E.T., Polanyi M., Trans.Faraday Soc., 39, 19 (1943)
113. Horrex C., Lapage R., Disc.Faraday Soc., 10, 233 (1951)
114. Lossing F.P., Ingold K.V., Henderson I.H.S., J.Chem. Phys., 22, 1489 (1954)
115. Szwarc M., Chem.Rev., 47, 75 (1950); Quart.Rev., 5, 22 (1951)
116. Sehon A.H., Szwarc M., Proc.Roy.Soc., A209, 110 (1951)
117. Теренин А.Н., Неуймин Г.Г., J.Chem.Phys., 3, 436 (1935)
118. Sehon A.H., Darwent B.de B., J.Am.Chem.Soc., 78, 4806 (1954)
119. Collin J., Bull.Soc.Sci.Liege, 20, 707 (1951)
120. Leigh C.H., Szwarc M., J.Chem.Phys., 20, 403 (1952)
121. Stevenson D.P., J.Chem.Phys., 10, 291 (1942)
122. Allen H.C., Plyer E.K., Blame L.R., J.Am.Chem.Soc., 78, 4843 (1956)
123. Hartley D.B., Benson S.W., J.Chem.Phys., 39, 132 (1963)
124. Шилов А.Е., Сабинова Р.Д., Кинетика и катализ, 5, 40 (1964)
125. Yang J.H., Conway D.C., J.Chem.Phys., 14, 1296 (1965)
126. Irsa A.P., J.Chem.Phys., 26, 18 (1957)
127. Liegh C.H., Szwarc M., J.Chem.Phys., 20, 407 (1952)
128. Taylor J.W., Ph.D.Thesis, Manchester, 1953; цит. по ¹²⁹
129. Hole K.J., Mulcahy M.F.R., J.Phys.Chem., 73, 177 (1969)
130. Parks G.S., Manchester K.E., Vaughan L.M., J.Chem.Phys., 22, 2089 (1954)
131. Knight H.T., Rink J.P., J.Chem.Phys., 35, 199 (1961)
132. Tsang W., Bauer S.H., Cowperthwaite M., J.Chem.Phys., 36, 1768 (1962)

133. Истомин Б.И., Шальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 10, 1011 (1973)
134. Hartley D.R., Chem.Commune., 1281 (1967)
135. Taniewski M., J.Chem.Soc., 7436 (1965)
136. Tsang W., J.Chem.Phys., 46, 2817 (1967)
137. Foon R., Tait K.B., J.Chem.Soc., Faraday, I, 1121 (1972)
138. Wagman D.D., et.al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Part I, NBS Tech.Note No 270-1, 1965
139. Szwarc M., Ghosh B.N., Sehon A.H., J.Chem.Phys., 18, 1142 (1950)
- 140.
141. Koba K.A., Harrison R.H., Petrol.Refiner., 30, 151 (1951)
142. Koehler J.K., Glaue W.F. J.Am.Chem.Soc., 80, 2659 (1958)
143. Areks P.J., Throssell J.J. Trans.Faraday Soc., 63, 124 (1967)
144. Homer J.B., Lossing F.P., Can.J.Chem., 44, 2211 (1966)
145. Kistiakowsky G.B., Ruhoff J.R., Smith H.A., Vaughan W.E., J.Am.Chem.Soc., 58, 146 (1936)
146. Szwarc M., Williams O., J.Chem.Phys., 20, 1171 (1952)
147. Szilagyi I., Berces T., Int.J.Chem.Kinetics 2, 199 (1970)
148. Колесов В.П., в сб.: Современные проблемы физической химии, т.6, МГУ, М., 1972
149. Collin J.E., AES Accession No 5563, Rept.No EUR-2482, 1965; цит. по²⁴
150. Tschuikow-Roux E., J.Phys.Chem., 69, 1075 (1965)
151. Tschuikow-Roux E., J.Chem.Phys., 43, 2251 (1965)
152. Ferguson K.C., Whittle E., J.Chem.Soc., Faraday Trans., I, 295 (1972)
153. Coomber J.W., Whittle E., Trans.Faraday Soc., 63, 608 (1967)
154. Coomber J.W., Whittle E., Trans.Faraday Soc., 63, 2656 (1967)
155. Rabinovitch B.S., Reed J.F., J.Chem.Phys., 22, 2092 (1954)
156. Szwarc M., Taylor J.W., J.Chem.Phys., 22, 270 (1954)

157. Leigh C.H., Sehon A.H., Szwarc M., Proc.Roy.Soc., A209, 97 (1953)
158. Levy M., Szwarc M., Throasell J., J.Chem.Phys., 22, 1904 (1954)
159. Андреевский Д.Н., ЖФХ, 43, 2713 (1969)
160. Benson S.W., Buss J.H., J.Chem.Phys., 29, 546 (1958)
161. Benson S.W., Buss J.H., J.Phys.Chem., 61, 104 (1957)
162. Boyd R.K., Downs G.W., Gow J.S., Ilorrex C., J.Phys. Chem., 67, 719 (1963)
163. Kerr J.A., Sekhar R.C., Trotman-Dickenson A.F., J.Chem.Soc., 3217 (1963)
164. Szwarc M., Proc.Roy.Soc., A198, 285 (1949)
165. Kharasch M.S., J.Res.NBS, 2, 359 (1929)
166. Klages F., Ber., 82, 358 (1949)
167. Handbook of Chemistry and Physics, 37th edn., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1955-1956
168. Butler E.T., Mandel E., Polanyi M., Trans.Faraday Soc., 41, 298 (1945)
169. Benson S.W., O'Neal H.E., J.Chem.Phys., 34, 514 (1961)
170. Sullivan J.H., J.Phys.Chem., 65, 722 (1961)
171. O'Neal H.E., Benson S.W., J.Chem.Phys., 37, 540 (1962)
172. Devore J.A., O'Neal H.E., J.Phys.Chem., 73, 2644 (1969)
173. Gellee E., Trans.Faraday Soc., 47, 1158 (1951)
174. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л., Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, "Химия", М., 1968
175. McHale E.T., Knox D.E., Palmer H.B., 10th International Symposium on Combustion, Combustion Institute, Butterworths Sci. Publ., London, 1965, p.34

ОСНОВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ И НАФТОЛОВ

Н.А.Сахарова, Б.И.Степанов

Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева, г.Москва

Поступило 28 марта 1974 г.

Спектрофотометрическим методом найдены константы основности 8 ароматических оксисоединений в водных растворах серной кислоты. Установлено, что зависимость pK_a полифенолов от σ -констант Гаммета не линейна. В зависимости от взаимного расположения оксигрупп в молекуле основания сопряженная кислота находится в одной из трех возможных форм (оксониевое соединение, σ - и π -комплексы), для несимметричных полифенолов она имеет строение π -комплекса.

Приступая к изучению азосочетания 1,2-диазонафтолов с фенолами и нафтолами в растворах серной кислоты, мы предполагали, что течение этой реакции в немалой степени зависит от поведения азосоставляющей. Вместе с тем, в литературе отсутствовали данные об основности несимметричных полифенолов и нафтолов, за исключением фенола ¹ и флороглюцина ².

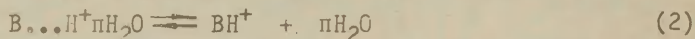
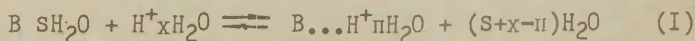
В связи с этим в настоящей работе мы исследовали основность 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,2,3-полиоксизамещенных бензола, 1-, 2-нафтолов и 2,7-диокси нафталина.

Определение основности соединений (I-УШ) проводилось спектрофотометрическим методом ³, в водных растворах серной кислоты при $25 \pm 0.5^\circ$. Значения функции кислотности (H_0) для этих растворов определялись по данным ⁴.

Предварительными опытами установлено, что в растворах серной кислоты с концентрацией до 80% спектры фенолов не изменяются во времени, т.е. в выбранных условиях не наблюдается сульфирования или других процессов.

С целью проверки выбранной методики нами была измерена основность фенола, его pK_a оказалось равным -6.69 , по ^I pK_a фенола равно -6.74 .

Согласно исследованиям ^{5,6}, протонирование слабых оснований в растворах серной кислоты протекает по схеме:



Спектрофотометрически определяется константа равновесия соответствующая схеме Бренстеда:



Это, естественно, привело к тому, что угловой коэффициент зависимости $\lg \frac{[BH^+]}{[B]}$ от H_0 равен 0.79 (рис. I), а не единице, как если бы объектами исследования были истинные основания Гаммета.

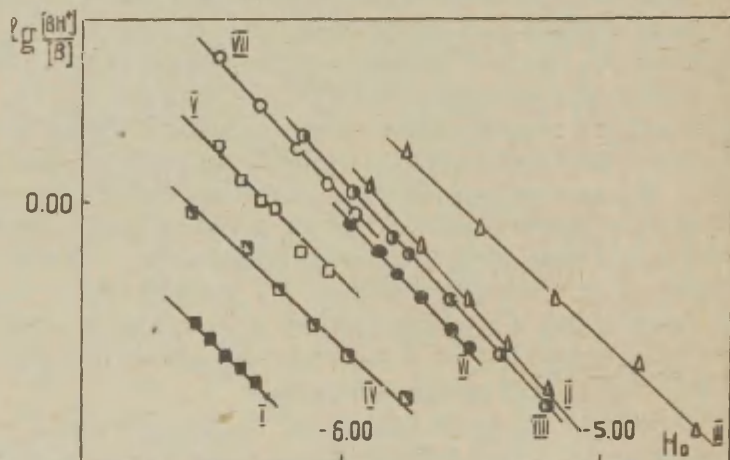


Рис. I. Зависимость $\lg \frac{[BH^+]}{[B]}$ от H_0 .

Цифры соответствуют номерам соединений в табл. I.

В табл. I приведены величины pK_a исследованных оксисоединений рассчитанные по формуле $pK_a = H_0 + \lg \frac{[BH^+]}{[B]}$ (4).

Таблица I

Константы основности некоторых ароматических оснований

№п/п	Оксипроизводное	pKa	Амин	pKa
I	Фенол	-6.69 ± 0.05	Анилин	4.58 ⁷
II	Пирокатехин	-5.73 ± 0.02	2-Аминофенол	4.73 ⁸
III	Резорцин	-5.19 ± 0.04	3-Аминофенол	4.30 ⁸
IV	Гидрохинон	-6.21 ± 0.05	4-Аминофенол	5.65 ⁸
V	Пирогаллол	-5.93 ± 0.03		
VI	1-Нафтол	-5.72 ± 0.02		
VII	2-Нафтол	-5.60 ± 0.03		
VIII	2,7-Диксоинафталин	-5.59 ± 0.03		
IX	Флороглюцин	-3.86^2		

По аналогии с найденной ранее для аминов⁹ корреляционной зависимостью величин pKa от σ -констант Гаммета, мы пытались дать количественную оценку значений pKa полифенолов от их строения. На рис.2 представлено расположение точек для полиоксипроизводных бензола.

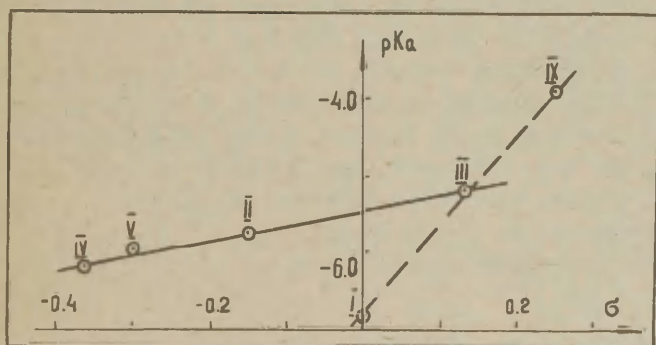


Рис.2. Зависимость величин pKa полифенолов от σ -констант Гаммета.

Оказалось, что если бы протонирование несимметричных полиоксифенолов проходило с образованием оксониевого соединения, как это установлено у фенола ^I, то, точка соответствующая параметрам последнего, находилась бы на одной прямой с (П) – (У). Кроме того, изменения основности фенола при введении в него оксигрупп, вероятно соответствовали бы изменениям, которые происходят в основности анилина при введении этих групп (см. табл. I).

С другой стороны, ранее установлено, что протонирование флороглюцина и его простых эфиров протекает с образованием σ -комплекса, чем объясняется такое резкое увеличение основности при введении в молекулу фенола двух оксигрупп в m -положение ^{2,10}. Отклонение точки флороглюцина от прямой (П) – (У) указывает, что этот механизм протонирования также не приемлем для несимметричных полифенолов. На основании этого мы предполагаем, что протонирование соединений типа П–У сопровождается образованием π -комплекса; это также подтверждается небольшими изменениями интенсивности полос в электронных спектрах полифенолов, снятых в растворах серной кислоты в районе близком pK_a .

Экспериментальная часть

Растворы серной кислоты приготавливались из серной кислоты марки "хч", концентрация их уточнялась потенциометрическим титрованием на потенциометре ЛПМ-60М.

Навеска исследуемого вещества (1–2 мг) растворялась в 25 мл соответствующего раствора серной кислоты. Через час снимали оптическую плотность этого раствора в термостатированной кювете (1 см) при $25 \pm 0.5^\circ$ в интервале 230–280 нм на спектрофотометре СФ-4а, через час измерения повторяли.

Расчет величин pK_a проводили согласно ³

Значения σ -констант Гаммета взяты ^{II}.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E.M.Arnett, C.J.Wy, J.Amer.Chem.Soc., 82, 5660 (1960).
2. M.Schubert, R.H.Quacchia, J.Amer.Chem.Soc., 85, 1278 (1963)
3. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений, I (2), 180 (1964).
4. M.A.Paul, F.A.Long, Chem.Rev., 57, 1 (1957).
5. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений, III, вып.4 (10), 91 (1966).
6. Ю.Р.Сийгур, Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений, УП, вып.1 (23), 197 (1970).
7. Hall, Sprinkle, J.Amer.Chem.Soc., 54, 3468 (1932).
8. J.M.Vandenbelt, C.Henrich, S.G.Vandenberg, Anal.Chem., 26, 726 (1954).
9. L.P.Hammet, Chem.Rev., 17, 125 (1935).
10. A.J.Kresge, G.W.Barry, K.R.Charles, Y.Chiang, J.Amer. Chem.Soc., 84, 4344 (1969).
11. В.А.Налым, Успехи химии, 30 (9), 1080 (1961).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАРИЛМЕТИЛОЛЬНОЙ ГРУППОЙ

ХУ. КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ $N=(\beta\text{-оксиэтил})$ - и $N=(\beta\text{-арилоксиэтил})$ АМИДОВ ДИАРИЛГЛИКОЛЕВЫХ КИСЛОТ

В.С.Шкляев, Ю.М.Чупина

ПЕРМСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Поступило 17 апреля 1974 г.

Спектрофотометрическим способом изучена ионизация $N=(\beta\text{-оксиэтил})$ - и $N=(\beta\text{-арилоксиэтил})$ амидов диарилгликолевых кислот. Показано, что в области концентраций H_2SO_4 от 60 до 70% на процесс ионизации $N=(\beta\text{-феноксиэтил})$ амидов влияет стабилизация карбониевого атома углерода неподеленной электронной парой кислорода эфирной группы. При ослаблении нуклеофильности последнего стабилизирующее влияние исчезает.

Известно, что в некоторых реакциях заместители могут влиять на стабилизацию переходного состояния или промежуточного соединения путем полного или частичного связывания реакционного центра. Многочисленные примеры такого влияния описаны в работах Уинстеина с сотрудниками [1] и др. авторов [2].

Продолжая изучение кислотно-основных превращений соединений, содержащих диарилметилольные группы [3,4] мы попытались выяснить влияние на эти превращения введения в β -положение радикала при азоте в N -алкиламидах диарилгликолевых кислот группировок, содержащих кислород.

Для этой цели были взяты 3 реакционные серии сое-

динений общей формулы $\left(R' \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \right)_2 \text{—} \underset{\text{OH}}{\text{C}} \text{—} \text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{OR}$,

отличающиеся одна от другой заместителями у атома кислорода *.

$R=\text{H}$; $R'=\text{H}$ (I), $p=\text{CH}_3$ (II), $m=\text{CH}_3$ (III), $p=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (IV),
 $p=\text{CH}_3\text{O}$ (V), $p=\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (VI), $p=\text{F}$ (VII), $p=\text{Cl}$ (VIII), $p=\text{Br}$ (IX)
 (1-я реакционная серия).

$R=\text{C}_6\text{H}_5$; $R'=\text{H}$ (X), $p=\text{CH}_3$ (XI), $p=\text{CH}_3\text{O}$ (XII), $p=\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (XIII),
 $p=\text{F}$ (XIV), $p=\text{Cl}$ (XV), $p=\text{Br}$ (XVI) (2-я реакционная серия).

$R=p=\text{ClC}_6\text{H}_4$; $R'=\text{H}$ (XVII), $p=\text{CH}_3$ (XVIII), $m=\text{CH}_3$ (XIX),
 $p=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (XX), $p=\text{CH}_3\text{O}$ (XXI), $p=\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (XXII), $p=\text{F}$ (XXIII),
 $p=\text{Cl}$ (XXIV), $p=\text{Br}$ (XXV) (3-я реакционная серия).

Соединениям с диарилметилольными группами свойственно явление галохромии [5]. Своеобразный характер носит галохромия соединений 2-й реакционной серии (X–XVI). Так, при высоких концентрациях H_2SO_4 галохромная окраска появляется немедленно после смешивания растворов X–XVI с H_2SO_4 . Причем окраска растворов соединений X, XI, XIV–XVI неустойчива и довольно быстро исчезает.

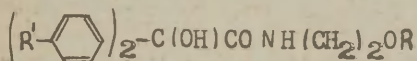
Если же эти соединения растворить в 60–70% H_2SO_4 , то вначале бесцветный раствор со временем приобретает устойчивую окраску, интенсивность которой достигает максимума через 2–3 суток. Спектральные характеристики растворов соединений X–XVI в H_2SO_4 различных концентраций приведены в таблице 1. Обращает на себя внимание то, что $\lambda_{\text{макс.}}$ соединений X, XI, XIV–XVI, в зависимости от концентрации H_2SO_4 , или близки между собой (60–70% H_2SO_4) или существенно отличны и по своим значениям приближаются к $\lambda_{\text{макс.}}$ соответствующих соединений I, II, VII–IX, XVII, XVIII, XXIII–XXV. Это может быть связано с различным характером стабилизации карбониевых ионов в растворах H_2SO_4 разной концентрации.

Спектрофотометрическим методом в системах

* Синтезы и константы этих соединений даны в журнале „Химия и хим. технология“ (в печати).

Т а б л и ц а 1

Электронные спектры $N=(\beta\text{-оксиэтил})$ - и $N=(\beta\text{-арил-оксиэтил})$ амидов диарилгликолевых кислот



№ соед.	R	R'	Система (Б)		Система (А) 60-70% H_2SO_4	
			$\lambda_{\text{макс}}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{макс.}}$	$\lg \epsilon$
II	H	п-CH_3	520	4.53		
IV	H	$\text{п-CH}(\text{CH}_3)_2$	520	4.54		
V	H	$\text{п-CH}_3\text{O}$	544	4.72		
VI	H	$\text{п-C}_2\text{H}_5\text{O}$	550	4.81		
VII	H	п-F	498	4.40		
VIII	H	п-Cl	540	4.60		
IX	H	п-Br	580	4.40		
X	C_6H_5	H	514	4.00	490	3.54
XI	C_6H_5	п-CH_3	514	4.22	490	3.88
XII	C_6H_5	$\text{п-CH}_3\text{O}$	540	4.41	540	4.65
XIII	C_6H_5	$\text{п-C}_2\text{H}_5\text{O}$	540	4.46	540	4.80
XIV	C_6H_5	п-F	496	4.26	490	4.03
XV	C_6H_5	п-Cl	550	5.18	490	4.40
XVI	C_6H_5	п-Br	580	4.96	490	4.32
XVII	$\text{п-Cl C}_6\text{H}_4$	п-CH_3	506	4.58		
XX	$\text{п-Cl C}_6\text{H}_4$	$\text{п-CH}(\text{CH}_3)_2$	516	4.46		
XXI	$\text{п-Cl C}_6\text{H}_4$	$\text{п-CH}_3\text{O}$	540	4.83		
XXII	$\text{п-Cl C}_6\text{H}_4$	$\text{п-C}_2\text{H}_5\text{O}$	540	4.92		
XXIII	$\text{п-Cl C}_6\text{H}_4$	п-F	488	4.56		
XXIV	$\text{п-Cl C}_6\text{H}_4$	п-Cl	556	4.67		
XXV	$\text{п-Cl C}_6\text{H}_4$	п-Br	580	4.81		

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\%\text{H}_2\text{O}$ (А) и $(96\%\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\%\text{H}_2\text{O}) - \text{CH}_3\text{COOH}$ (Б) для соединений X-XV1 определены индикаторные отношения (Q) и изучена зависимость $\lg Q$ от кислотности среды H_R [6]. Параметры корреляции $\lg Q = a - b\text{H}_\text{R}$ вычислены методом наименьших квадратов (табл.2).

В системе (А) в интервале значений H_R от -9 до -11.26 усредненное значение тангенса угла наклона линии регрессии параметр " \bar{b} " у соединений X, X1, XV1 мало отличается от единицы (1.030). При этом у всех этих соединений $\lambda_{\text{макс.}}$ одинаковы (490 нм) и остаются постоянными во всем диапазоне кислотностей. Для соединений XV и XV1 в 70-75% H_2SO_4 (H_R от -11.52 до -12.82) $\lambda_{\text{макс.}}$ непостоянны и изменяются от 496 до 506 нм, в связи с чем определение указанной выше зависимости теряет смысл. Однако в 84-92% H_2SO_4 $\lambda_{\text{макс.}}$ становятся постоянными и параметр " \bar{b} " близок к единице (1.049).

В системе (Б) при концентрациях H_2SO_4 от 42 до 70% величина " \bar{b} " для соединений X, X1, XV-XV1 значительно отлична от единицы (0.443), в то время как у XII и XIII, имеющих сильные электронодонорные заместители ($\text{p}=\text{CH}_3\text{O}$ - и $\text{p}=\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), " \bar{b} "=0.997 и 1.025 соответственно. Поведение XV и XV1 при высоких концентрациях H_2SO_4 аналогично описанному для системы (А).

Такое поведение соединений X, X1, XV-XV1 в растворах H_2SO_4 свидетельствует о том, что при определенных кислотностях среды у некоторых соединений кислотно-основное равновесие осложняется наложением дополнительных эффектов. Аналогичное явление было отмечено ранее при изучении ионизации ди-(p -анизил)- и ди-(p -толил) алкил карбинолов [7].

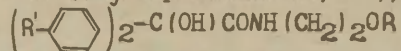
Поскольку в соединениях X-XV1 имеется несколько групп, неравноценных по основности, можно полагать, что в зависимости от кислотности среды в равновесиях будут участвовать различные протонированные формы.

На схеме приведены наиболее важные из них.

Так, например, в условиях сравнительно низкой кислотности до 50% H_2SO_4 соединения XII и XIII дают равнове-

Т а б л и ц а 2

Параметры корреляции $\lg Q = a - bN_R$
 для $N=(\beta\text{-оксиэтил})$ - и $N=(\beta\text{-арилоксиэтил})$ амидов диарилгликолевых кислот



($t=20 \pm 1^\circ\text{C}$)

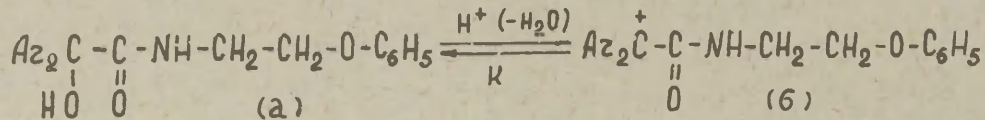
№ соед.	R	R'	Интервал кислотности	систе- ма	-a	-b	$-\text{pK}_{\text{R}^+}^0$	ρ	s	n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
II	H	$\text{H}=\text{CH}_3$	-10.75-12.81	Б	12.239	1.022	11.985	0.999	0.030	7
IУ	H	$\text{H}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-10.75-12.81	Б	11.785	0.989	11.916	0.998	0.043	7
У	H	$\text{H}=\text{CH}_3^0$	-5.10-6.54	Б	6.037	1.025	5.890	0.988	0.078	6
УI	H	$\text{H}=\text{C}_2\text{H}_5^0$	-5.10-6.54	Б	5.811	1.040	5.587	0.999	0.022	6
УII	H	$\text{H}=\text{F}$	-12.81-14.52	Б	12.299	0.872	14.120	0.997	0.038	6
УIII	H	$\text{H}=\text{Cl}$	-15.43-17.24	Б	16.945	1.038	16.326	0.988	0.100	6
IX	H	$\text{H}=\text{Br}$	-15.15-17.24	Б	15.632	0.961	16.266	0.993	0.078	7
X	C_6H_5	H	-9.70-11.26	A	10.396	1.021	10.182	0.997	0.065	5
XI	C_6H_5	$\text{H}=\text{CH}_3$	-9.18-11.26	A	9.987	0.987	10.003	0.991	0.098	5
XII	C_6H_5	$\text{H}=\text{CH}_3^0$	-5.87-7.06	Б	6.190	0.995	6.220	0.997	0.083	7
XIII	C_6H_5	$\text{H}=\text{C}_2\text{H}_5^0$	-5.59-6.70	Б	6.673	1.025	6.510	0.986	0.066	6
XIV	C_6H_5	$\text{H}=\text{F}$	-9.70-11.26	A	10.829	1.083	10.330	0.998	0.040	5

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

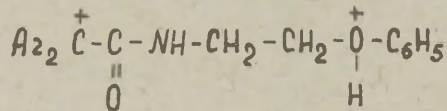
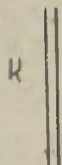
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XV	C_6H_5	$\pi=C1$	-15.71-17.24	Б	17.396	1.028	15.922	0.993	0.069	5
XV1	C_6H_5	$\pi=Br$	-15.71-17.24	Б	17.323	1.069	16.204	0.999	0.027	5
XVII	$\pi=C1C_6H_4$	$\pi=CH_3$	-11.40-13.23	Б	10.270	0.847	12.130	0.994	0.058	6
XX	$\pi=C1C_6H_4$	$\pi=CH(CH_3)_2$	-10.75-12.81	Б	11.957	0.984	12.151	0.998	0.042	6
XX1	$\pi=C1C_6H_4$	$\pi=CH_3O$	-5.87-6.70	Б	6.120	1.017	6.020	0.985	0.050	5
XXII	$\pi=C1C_6H_4$	$\pi=C_2H_5O$	-5.59-6.54	Б	5.573	0.972	5.530	0.992	0.042	5
XXIII	$\pi=C1C_6H_4$	$\pi=F$	-11.73-13.64	Б	13.576	1.098	12.360	0.997	0.057	6
XX1V	$\pi=C1C_6H_4$	$\pi=C1$	-15.15-16.20	Б	14.050	0.904	15.520	0.997	0.026	5
XXV	$\pi=C1C_6H_4$	$\pi=Br$	-15.15-16.20	Б	18.244	1.133	16.100	0.995	0.042	5

С х е м а

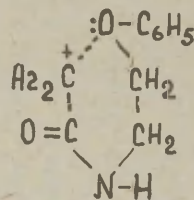
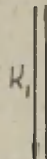
Кислотно-основные превращения N-(β-феноксипропил)
амидов диарилгликолевых кислот



$(-\text{H}_2\text{O}) 2\text{H}^+$



(г)



(В)

сную систему, состоящую из форм „а“ и „б“, характеризующуюся константой K [4]. В этих условиях другие формы должны практически отсутствовать, т.к. для образования формы „г“ слишком мала кислотность среды [8], а возникновение формы „в“ невозможно из-за недостаточной электрофильности карбониевых ионов. Это подтверждается тем, что $\lambda_{\text{макс}}$ растворов этих соединений в H_2SO_4 имеют те же значения, что и у основных амидов диарилгликолевых кислот [4]. Кроме того точка для соединения XII на графике выражающем зависимость между σ^+ константами Тафта заместителей при амидном азоте в замещенных амидах ди-(p -анизид) гликолевых кислот и pK_{A} [9] лежит вблизи линии регрессии, что свидетельствует о том, что атом эфирного кислорода не протонирован.

При более высокой кислотности до 70% H_2SO_4 в водном растворе равновесие устанавливается медленно – в течение 2–3 суток и, вероятно, включает формы „а“, „б“ и „в“. Благодаря малой концентрации ионов „б“ в среде такой кислотности, накопление ионов „в“, которые могут быть спектрофотометрически обнаружены, требует значительного времени. Ионы „в“ более устойчивы по сравнению с „б“, так как в их стабилизации принимает участие пространственно благоприятно расположенная электронная пара атома кислорода.

Оценка концентрации ионов „г“, основанная на данных Арнетта по простым эфирам [8], позволяет сделать вывод, что в 70% H_2SO_4 доля ионов „г“ составляет не более 0.01 м, следовательно, они мало влияют на равновесие. Однако в области 75% H_2SO_4 и несколько выше доля ионов „г“ будет уже более значительной, и её присутствие в системе сказывается на равновесии соединения XV и XVI. Этим объясняется сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$.

При высокой кислотности 84–92% H_2SO_4 протонирование по эфирному кислороду настолько полно, что образование ионов „б“, а следовательно, и „в“ становится невозможным (соединения XV и XVI). В системе, очевидно, устанавливается равновесие $\text{„а“H}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{„г“} + \text{H}_2\text{O}$, которое

может быть количественно охарактеризованно также константой К.

Можно полагать, что ионы соединений X, X_1, X_1Y-XU_1 в среде 60-70% H_2SO_4 имеют достаточно активные как электрофильный, так и нуклеофильный центры, благодаря чему последние способны взаимодействовать между собой через пространство. Это уменьшает долю участия заместителей в стабилизации ионного заряда, что подтверждается данными УФ-спектров (табл.1), а так же увеличением величин констант ионизации на несколько порядков, по сравнению с соответствующими соединениями 1-й и 3-й реакционных серий.

В 1-й и 3-й реакционных сериях ионизация в H_2SO_4 протекает без особенностей, отмеченных для соединений X, X_1, X_1Y-XU_1 (см. таблицу 2). Здесь усредненные значения угловых коэффициентов ($\bar{\rho}$) близки к единице (соответственно 0.992 и 0.995). Значения ρ_{R+} хорошо коррелируют с электрофильными константами Брауна-Окамото (табл.3).

Т а б л и ц а 3
Параметры корреляции $\bar{\rho}^+$ - ρ_{R+}

Реакционные серии	τ	ρ^+	$\rho_{R+}^{\text{выч.}}$	s	n
1	0.996	-5.96	-14.96	0.411	6
2 соед. XII, XIII, XU, XU1	0.997	-5.71	-15.03	0.395	4
3	0.981	-5.45	-14.39	0.750	7

Параметры корреляции $\bar{\rho}^+$ и ρ_{R+} , определенные в системе (Б) для соединений XII, XIII, XU и XU1 2-й реакционной серии, а также для 1 и 3-й серий, свидетельствуют о том, что при обратимых кислотно-основных взаимодействиях основную роль в стабилизации карбониевого иона выполняют заместители в диарилметилольных группах.

В случае соединений 1-й реакционной серии основность первичной спиртовой группы такова, что в условиях эксперимента она должна быть практически полностью протонирована [10] и, вследствие этого, атом кислорода

лишен нуклеофильных свойств. В 3-й реакционной серии нуклеофильность его понижает J-эффект атома хлора в пара-положении.

Экспериментальная часть

Для спектрофотометрических измерений соединения путем многократной кристаллизации доводили до чистоты, соответствующей интервалу температур плавления в пределах 1° и выдерживали в эксикаторе при 20 мм. Измерения производили на приборе СФ-4 при $20 \pm 1^{\circ}$. Определение максимального и равновесного значений оптической плотности для растворов с неустойчивой галохромной окраской проводили аналогично [4].

Литература

1. S. Winstein, I. Buckles, J. Am. Chem. Soc., 64, 2780 (1942); R. Heck, S. Winstein, там же, 79, 3105, 3432 (1957); R. Heck, J. Corse, E. Grunwald, S. Winstein, там же, 79, 3278 (1957); S. Winstein, E. L. Allred, R. Heck, R. Glick, Tetrahedron, 3, 1 (1958).
2. G. A. Olah, M. B. Comisarov, R. Ramsey, J. Am. Chem. Soc., 89, 5259 (1967); V. R. Haddon, L. M. Jackman, там же, 93, 3832 (1971).
3. В. С. Шкляев, Ю. С. Чекрышкин, А. З. Коблова, В. И. Панцуркин, З. Г. Калугина, Реакц. способн. орг. соединений., 6, 650 (1969); В. С. Шкляев, А. В. Милютин, Химия и хим. технология, 16, 257 (1973).
4. В. С. Шкляев, Ю. С. Чекрышкин, А. З. Коблова, В. И. Панцуркин, ЖОрХ, 6, 1055 (1970).
5. N. C. Deno, J. J. Jaruzelsky, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc., 77, 3044 (1955).
6. В. С. Шкляев, Ю. С. Чекрышкин, Ю. М. Чупина, ЖФХ, 43, 1867 (1969).
7. В. С. Шкляев, З. Г. Калугина, Реакц. способн. орг. соединений., 7, 356 (1970).
8. E. M. Arnett, C. Y. Wu, J. Am. Chem. Soc., 82, 5660 (1960).
9. В. С. Шкляев, Ю. С. Чекрышкин, З. Г. Калугина, В. И. Панцуркин, А. З. Коблова, Реакц. способн. орг. соединений., 6, 663 (1969).
10. E. M. Arnett, C. Y. Wu, J. Am. Chem. Soc., 84, 1684 (1962).

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ СТРУКТУРЫ В РЕАКЦИИ АНГИДРИДОВ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ С АРИЛАМИНАМИ

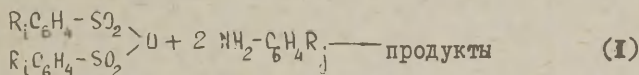
Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова, И.В.Шпацько, Л.М.Литвиненко

Донецкий государственный университет
Донецкое отделение физико-органической химии института физическо-
й химии им Л.В.Писаржевского АН УССР

Поступило 8 мая 1974 г.

Изучена кинетика взаимодействия различных замещенных ангидридов арилсульфоновых кислот с ароматическими аминами в нитробензоле при 25°. Полученные результаты по взаимному влиянию заместителей в молекулах реагентов на структуру переходного состояния обсуждены с точки зрения правил "реагирующих связей", исходя из простого одностадийного механизма замещения. Показано, что изменение структуры переходного состояния по координате реакции определяется, в основном, взаимным влиянием структуры нуклеофила и ацильной части субстрата.

С целью получения информации об изменении характера переходного состояния в зависимости от строения реагентов при нуклеофильном замещении у ненасыщенного четырехкоординатного атома серы изучена кинетика взаимодействия различных замещенных ангидридов арилсульфоновых кислот с ароматическими аминами в нитробензоле при 25°.



Особенность рассматриваемой реакционной серии состоит в том, что здесь изменяются сразу три структурных фрагмента, обычно варьируемых в реакциях нуклеофильного замещения: структура нуклеофила, уходящей группы и ацильной части субстрата.

Скорость изученной реакции подчиняется уравнению второго порядка [1]. Константы скорости (индекс k_{ij} относится к сериям реакций с переменным заместителем как в ангидриде, так и в ариламине) приведены в табл. I.

Корреляция констант скорости с параметрами, характеризующими заместители в реагентах, осуществлялась по уравнениям

$$\lg k_{ij} = \lg k_{0j} + \rho_j^\circ \sigma_i^\circ, \quad (2)$$

$$\lg k_{ij} = \lg k_{i0} + \rho_i^\circ \sigma_j^\circ, \quad (3)$$

где ρ_j° и ρ_i° — постоянные чувствительности частных реакционных серий к влиянию заместителей R_i и R_j , характеризующихся индукционными постоянными σ_i° и σ_j° , соответственно в случае j -того ариламина и i -того ангидрида.

Параметры корреляции данных табл. I соответственно по уравнениям (2) и (3) приведены в табл. 2. Из них следует, что чувствительность реакции (I) к влиянию структуры атакующего нуклеофила (ρ_i°) возрастает по мере введения в молекулу ангидрида арилосульфоновой кислоты электроноакцепторных заместителей, т.е. по мере возрастания его реакционной способности. С другой стороны, чувствительность реакции (I) к изменению структуры арилсульфонового ангидрида ρ_j° (одновременное изменение структуры ацильной части и уходящей группы) уменьшается по мере введения электроноакцепторного заместителя в ацилируемый амин, т.е. по мере уменьшения его реакционной способности. Следовательно, между структурными эффектами заместителей соответственно в ацильной части и в уходящей группе арилсульфонового ангидрида R_i , с одной стороны, и эффектами заместителей R_j в ариламине, с другой стороны, существует некоторое взаимодействие.

Рассмотрим полученные результаты с точки зрения применимости правил "реагирующих связей" [2,3], предсказывающих

ТАБЛИЦА I

Значения $k_{ij} \cdot 10^3$ (л/моль·сек) *) для реакции замещенных ангидридов арилсульфоновых кислот с ароматическими аминами в нитробензоле при 25°

$R_i \backslash R_j$	H	N	3-Cl	N	3,5-(COOCH ₃) ₂	N	3-NO ₂	N	3-NO ₂ -5-COOCH ₃	N
4-OH ₃	91.6 ± 2.3	6	12.3 ± 0.3	6	4.77 ± 0.16	6	1.62 ± 0.05	7	0.36 ± 0.05	6
H	311 ± 5	7	25.6 ± 0.8	5	10.2 ± 0.9	6	3.69 ± 0.10	8	0.68 ± 0.05	5
4-Cl	1360 ± 10	7	140 ± 4	6	44.1 ± 0.5	5	12.7 ± 0.6	5	2.90 ± 0.10	6
3-NO ₂	-		-		796 ± 12	4	185 ± 2	5	33.4 ± 2.3	5

*) Величины k_{ij} приведены со средним квадратичным отклонением, N - число точек.

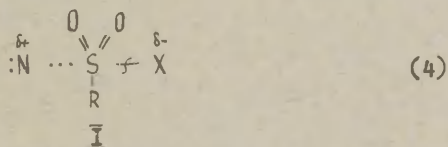
ТАБЛИЦА 2.

Параметры корреляции скоростей ацилирования ариламинов ангидридами арилсульфоновых кислот с постоянными заместителями (ρ_i° , ρ_j°) в соответствии с уравнениями (2) и (3); r — коэффициент корреляции.

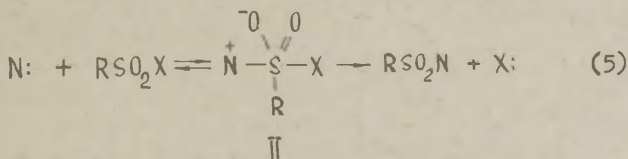
Параметры уравнения (2)				Параметры уравнения (3)			
R_j	$\lg k_{oj}$	ρ_j°	r	R_i	$\lg k_{io}$	ρ_i°	r
H	-0.53 ± 0.004	2.74 ± 0.05	0.994	4-CH ₃	-1.034 ± 0.004	-2.45 ± 0.05	0.9995
3-Cl	-1.59 ± 0.03	2.54 ± 0.03	0.998	H	-0.530 ± 0.004	-2.75 ± 0.04	0.9998
3,5-(COOCH ₃) ₂	-1.97 ± 0.02	2.60 ± 0.13	0.997	4-Cl	0.135 ± 0.030	-2.83 ± 0.05	0.999
3-NO ₂	-2.43 ± 0.01	2.40 ± 0.04	0.998	3-NO ₂	1.49 ± 0.04	-3.11 ± 0.18	0.998
3-NO ₂ -5-COOCH ₃	-3.10 ± 0.02	2.27 ± 0.13	0.997				

влияние заместителя на структуру переходного состояния в бимолекулярных реакциях нуклеофильного замещения. В последнее время в нашей лаборатории проведено [4,5] изучение взаимного влияния заместителей в реакциях ацилирования ариламинов галоидангидридами замещенных производных бензойной кислоты, на примере которого продемонстрирована применимость указанных правил к нуклеофильному замещению у ненасыщенного (карбонильного) атома углерода. Почти одновременно с этими исследованиями появились работы Рогне [6,7] по изучению взаимного влияния структуры реагентов на реакции нуклеофильного замещения у ненасыщенного сульфонильного атома серы (взаимодействие замещенных в ядре производных бензолсульфохлорида с различными по структуре ариламинами [6] и пиридинами [7]). В указанных работах [5,6] обсуждается влияние заместителей в нуклеофиле и субстрате на структуру переходного состояния.

Для бимолекулярного нуклеофильного замещения у сульфонильного атома серы априори возможны два кинетически трудно различимых механизма. Один из них заключается в прямом одностадийном замещении нуклеофилом ($:N$) уходящей группы субстрата (X) через переходное состояние типа I [8].



Второй вариант механизма включает образование на первой стадии пентакоординационного промежуточного продукта II [9], последующий распад которого приводит к конечным веществам



Наличие продуктов типа II не зафиксировано какими-либо физико-химическими методами. Однако, принципиальная возможность их существования допускается в исследованиях многих авторов [9], в том числе и в работах нашей лаборатории [10]. Для рассматриваемого типа реакций возможна и такая ситуация, когда свободные энергии промежуточного продукта II и переходного состояния I близки между собой. В таком случае между структурой переходного состояния и промежуточного продукта не должно быть существенных различий [11]. Принимая во внимание это, а также затруднения, возникающие при интерпретации полученных результатов в рамках схемы (5), мы будем рассматривать поведение корреляционных параметров ρ_i° и ρ_j° , исходя из простого одностадийного механизма замещения с участием переходного состояния I, хотя в принципе, полученные результаты перекрестной корреляции можно объяснить и о точки зрения стадийного механизма.

Вначале остановимся на изменении величин ρ_i° под воздействием заместителей R_i . В соответствии с указанными правилами [3] введение электроноакцепторного заместителя в уходящую группу арилоульфонового ангидрида ($X = SO_2C_6H_4R_i$) должно привести к уменьшению порядка связи $N \cdots S$ в переходном состоянии I. В результате этого чувствительность реакции к структуре нуклеофила должна уменьшиться. Одновременное введение электроноакцепторного заместителя в ацильную часть ($R_iC_6H_4SO_2$), напротив, должно привести к увеличению порядка этой связи, а, следовательно, к возрастанию чувствительности реакции к структуре нуклеофила. Наблюдаемое изменение ρ_i° в табл. 2 отражает суммарный эффект. Поскольку абсолютное значение ρ_i° возрастает с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей R_i в ангидриде, можно сделать вывод, что степень образования связи $N \cdots S$ в переходном состоянии I в большей мере изменяется под влиянием заместителя в ацильной части, нежели в уходящей группе.

Теперь рассмотрим поведение величин ρ_j° . Параметр ρ_j° является сложным и отражает суммарную чувствительность скорости к одновременному изменению структуры уходящей группы

$(\rho_j^\circ)_X$ и ацильной части $(\rho_j^\circ)_R$, т.е.

$$\rho_j^\circ = (\rho_j^\circ)_X + (\rho_j^\circ)_R^* \quad (6)$$

Как видно из табл. 2, ρ_j° уменьшается по мере нарастания электроноакцепторных свойств заместителей R_j в атакующем ариламине. В соответствии с [3] введение электроноакцепторных заместителей в атакующий нуклеофил уменьшает порядок связи с уходящей группой. Следовательно, величина $(\rho_j^\circ)_X$ должна возрастать. Изменение слагаемого $(\rho_j^\circ)_R$ в зависимости от заместителя в нуклеофиле будет определяться тем, в какой мере образование связи $N \cdots S$ конкурирует с разрывом $S \neq X$. Если образование превалирует над разрывом, то величина $(\rho_j^\circ)_R$ должна уменьшаться с уменьшением реакционной способности ариламина (ср. с [4,6]). Тот факт, что экспериментально наблюдается уменьшение ρ_j° с введением электроноакцепторного заместителя в ариламин свидетельствует о том, что это изменение обусловлено главным образом $(\rho_j^\circ)_R$. Следовательно, изменение структуры амина в большей мере влияет на чувствительность скорости к варьированию заместителя в ацильной части, нежели в уходящей группе, причем, с уменьшением реакционной способности ариламина наблюдается тенденция усиления разрыва связи $S \neq X$ по сравнению с образованием связи $N \cdots S$.

Таким образом, из всего сказанного следует, что изменение структуры переходного состояния (сдвиг по координате реакции) определяется, в основном, взаимным влиянием структуры нуклеофила и ацильной части субстрата.

*) В (6) следовало бы добавить еще одно слагаемое $\propto (\rho_j^\circ)_X (\rho_j^\circ)_R$, отражающее изменение чувствительности реакции за счет взаимного влияния R и X . Однако в [12] было показано, что чувствительность реакции p -анизидина с арилсульфохлоридами ($\rho_{X=Cl}=0.74$) совпадает с таковой для реакции того же амина с арилсульфобромидами ($\rho_{X=Br}=0.76$). Следовательно, взаимное влияние R и X , по-видимому, настолько мало, что им можно пренебречь, а следовательно, член $\propto (\rho_j^\circ)_X (\rho_j^\circ)_R$ в (6) близок к нулю.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследуемые ангидриды арилсульфоновых кислот были получены и очищены для кинетических исследований, как описано ранее [1].

Анилин [13], нитробензол [1], 3-хлоранилин [14], 3-нитроанилин [14], 3,5-дикарбометоксианилин [15] и 3-нитро-5-карбометокоанилин [15] очищали по известным методикам.

Скорость исследуемых реакций определяли потенциометрическим титрованием непрореагировавшего ариламина нитритом натрия в солянокислой среде [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова, О.И.Бутко, *ЖОрХ*, 9, 2123 (1973).
2. C. Swain, E. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 817 (1962).
3. J. Harris, J. Kurz, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 349 (1970).
4. Г.Д.Тицкий, И.В.Шпанько, Л.М.Литвиненко, В.М.Шулико, *Реакц.способн.орг.соед.*, 8, 39 (1971).
5. И.В.Шпанько, Г.Д.Тицкий, Л.М.Литвиненко, М.А.Еремеев, *Реакц.способн.орг.соед.*, 10, 187 (1973).
6. A. Rogné, *J. Chem. Soc.*, 1971 B, 1855.
7. O. Rogné, *J. Chem. Soc.*, 1971 B, 1334.
8. Р.В.Визгер, Е.К.Савчук, М.П.Пономарчук, *ДАН СССР*, 125, 1257 (1959); Р.В.Визгер, *Усп. химии*, 32, 3 (1963); D. Christman, S. Oae, *Chem. and Ind.*, 1959, 1251; S. Oae, T. Fukumoto, R. Kiritani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 346 (1963).
9. R. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 599 (1962); W. Pryor, U. Tonellato, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 639, 3379 (1967); E. Ciuffarin, A. Fava, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 6, 81 (1968); E. Kaiser, *Acc. Chem. Res.*, 3, 145 (1970); W. Pryor, K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2731 (1970); L. Senatore, E. Ciuffarin, A. Fava, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3035 (1970); E. Ciuffarin, L. Senatore, M. Isola, *J. Chem. Soc. Trans. Perkin*, 2, 1972, 468.

10. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.Е.Кочкалда, Реакц.способн.орг.соед., 2, вып.4, 101 (1965); Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.А.Савёлова, Укр.хим.ж., 33, 57 (1967).
11. J. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 77, 334 (1955).
12. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, Реакц.способн.орг.соед., 4, 258 (1967).
13. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилук, Укр.хим.ж., 25, 81 (1959).
14. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, ЖОХ, 32, 2290 (1962).
15. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, О.П.Степко, ЖОХ, 9, 2343 (1973)

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФАМИДООБРАЗОВАНИЯ. КИНЕТИЧЕСКИЙ
ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ.

Л.М.Литвиненко, Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова,
Д.М.Дьячкова, Х.Я.Лопатинок

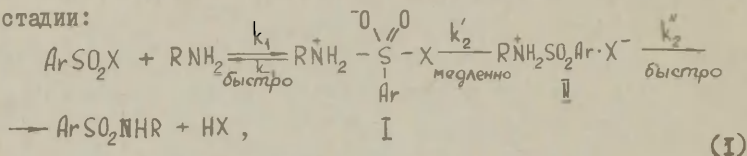
Донецкий государственный университет
Донецкое отделение физико-органической химии института
физической химии им.Л.В.Писаржевского АН УССР

Поступило 8 мая 1974 г.

Исследована кинетика взаимодействия п-толуолсульфобромида с п-анизидином и его N,N-диэтилоксианалогом в бензоле, нитробензоле и их 50%-ной (по объему) смеси при 25°. Показано, что первичный кинетический изотопный эффект водорода (при замене N-H на N-D -связь) отсутствует как в некаталитической реакции, так и в реакциях, катализируемых второй молекулой амина и образующимся арилсульфанилидом. На основании этого, а также ряда ранее полученных данных по влиянию структурных эффектов и полярных свойств среды на скорость сульфамидообразования обсуждается общесовременный механизм катализа, не включающий перенос протона в лимитирующей скорости стадии.

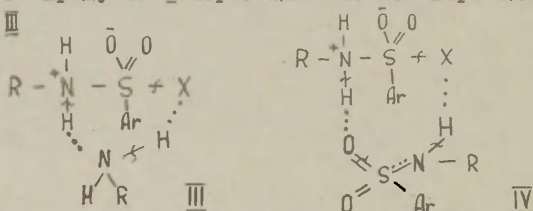
В ряде предыдущих работ [1-11] мы уже обсуждали механизм как бимолекулярного некаталитического, так и сопутствующего ему тримолекулярного (катализируемого второй молекулой нуклеофильного реагента) взаимодействия производных арилсульфокислот с алифатическими [1-4] и ароматическими [5-11] аминами. Важным здесь, в частности, является вопрос о роли переноса протона от N-H связи ацилируемого амина в механизме ацилирования. На основании отсутствия первичного кинетического изотопного эффекта водорода (при замене N-H на N-D -связь) [10] был сделан вывод о том, что отрыв водорода от группы N-H в процессе бимолекулярного

взаимодействия происходит в быстрой не лимитирующей скорости стадии. Следовательно, связь N-H не является "реагирующей" ^{*)} и ее разрыв не оказывает существенного влияния на структуру переходного состояния. Этот факт вместе с рядом других обсужденных ранее данных [I-II] позволил предположить в качестве наиболее вероятного механизм, предусматривающий образование пентакоординационного промежуточного продукта I из реагентов в первой быстрой равновесной стадии и последующее лимитирующее общую скорость реакции, отщепление уходящей группы, что приводит к протонированному сульфамиду II, который быстро теряет протон в завершающей стадии:



где X = Cl, Br, OSO₂Ar; R = Ar, Alk.

Катализ второй молекулой амина рассматривался [3,4,8, II] как результат бифункционального содействия распаду промежуточного продукта I через циклическое переходное состояние типа III



С последним механизмом хорошо согласуются следующие данные: низкая чувствительность скорости каталитической реакции к электронной структуре R в молекуле амина - катализатора [5] и к влиянию полярных свойств среды [II]; высокая чувствительность к стерическому окружению у атома азота в молекуле амина - катализатора (в реакциях с участием вторичных

*)

Реагирующей связью называется связь, которая либо разрывается, либо образуется непосредственно при реакционном центре [12].

аминов, в отличие от первичных, катализ второй молекулой амина не имеет места) [3,6] ; торможение скорости каталитической реакции о ростом температуры [1,3,4] . Аналогичный циклический механизм (см. IY) был предложен также и для процесса, катализируемого арилсульфанилидом [8] .

Для дальнейшей проверки обсуждаемой схемы катализа представляется интересным изучить кинетический изотопный эффект водорода в реакциях, катализируемых второй молекулой амина и арилсульфамидом. С этой целью нами была изучена кинетика взаимодействия п-толуолоульфобромида с п-анизидином и его N,N-дидейтероаналогом в растворителях, существенно различающихся между собой по полярности: бензоле, нитробензоле и их 50%-ной смеси (по объему) при 25°. Скорость ацилирования недеийтерированного амина в указанных растворителях уже была изучена ранее [6,7,14] . Однако, в целях более корректного сопоставления реакционной способности недеийтерированного и дейтерированного производных опыты были повторены в строго идентичных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [5-7,10,14] было показано, что в общем случае суммарную скорость взаимодействия арилсульфобромидов с ароматическими аминами можно описать следующим уравнением:

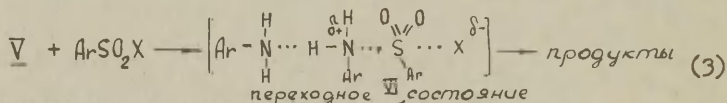
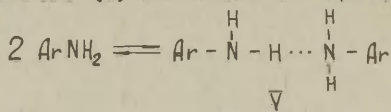
$$\omega = (k_2 + k_3 [Ar'NH_2] + k_a [ArNHSO_2 Ar']) [ArSO_2 Br] [ArNH_2], \quad (2)$$

где k_2 (л/моль·сек) – константа скорости бимолекулярной некаталитической реакции; k_3 и k_a (л²/моль²·сек) – константы скорости тримолекулярных катализируемых соответственно второй молекулой амина и арилсульфанилидом процессов. В зависимости от полярности растворителя, соотношение между этими потоками сильно изменяется, так что в бензоле [6] основную роль играют только тримолекулярные процессы (k_3 и k_a), в 50%-ной смеси бензола с нитробензолом [5,7] – процессы, характеризуемые k_2 и k_3 , а в нитробензоле – только бимолекулярная реакция (k_2). Соответствующие константы скорости, рассчитанные как описано в [5-7,14] , приведены

в табл. I. Здесь же даны величины изотопных эффектов, характеризующихся отношением k_H/k_D .

С учетом доверительных интервалов можно сказать, что все три реакционных потока характеризуются примерно одинаковой величиной изотопного водородного эффекта, который во всех случаях меньше единицы. Это даёт основание предполагать, что численное значение отношения k_H/k_D связано либо исключительно с проявлением вторичного изотопного эффекта водорода (ср. [10]), либо с проявлением первичного эффекта в сумме с вторичным при очень малом вкладе первого из них. Из сказанного следует, что связь N-H в ариламине не затрагивается в существенной мере в лимитирующей скорости стадии как в некаталитической (ср. [10]), так и в каталитических условиях. Последнее с точки зрения "правил сольватации" [12, 13] (в соответствии с которыми, первичный кинетический изотопный эффект отсутствует, а) если водород переносится между атомами одинаковой природы и б) если водород не образует в переходном состоянии "реагирующих связей") не согласуется с ранее обсуждавшимся бифункциональным механизмом действия рассматриваемых катализаторов (см. III и IV).

Отсутствие первичного кинетического изотопного эффекта водорода в реакции, катализируемой второй молекулой амина, можно удовлетворительно согласовать, на наш взгляд, с такой схемой основного катализа, которая не предусматривает переноса протона в лимитирующей скорости стадии. Это можно сделать нагляднее, если прибегнуть к схеме синхронного (3), а не стадийного (I) механизма замещения у сульфонильной группы.



Молекула амина - катализатора, образуя водородную связь с молекулой амина - реагента (комплекс V), увеличивает нуклеофильность атакующего атома азота. Это приводит к тому, что образование связи N-S происходит на более далеком рас-

Таблица 1.

Значения констант скорости \ast) для некаталитической (k_2 , л/моль·сек), катализируемой амином (k_3 , л²/моль²·сек) и арилсульфанидом (k_a , л²/моль²·сек) реакции п-толуолсульфобромид с п-анизидином в различных растворителях при 25°.

Среда	АМИН	п-Анизидин		N,N-Дидейтеро-п-анизидин		k_H / k_D
	Константа	$k \cdot 10^3$	N	$k \cdot 10^3$	N	
Бензол	k_3	1.93 ± 0.33	8	3.34 ± 1.08	8	0.55 ± 0.28
	k_a	22.1 ± 0.90	8	37.6 ± 4.1	8	0.60 ± 0.09
50% смесь бензола с нитробензолом	k_2	7.2 ± 0.2	7	8.4 ± 0.1	7	0.86 ± 0.03
	k_3	53.6 ± 4.6	7	58.3 ± 2.9	7	0.92 ± 0.12
Нитробензол	k_2	54.2 ± 0.4	17	65.0 ± 0.4	19	0.83 ± 0.01

\ast)

Величины констант скорости приведены со средним квадратичным отклонением;

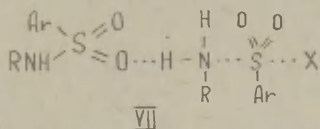
N - число точек.

стоянии, чем в некаталитической реакции. Переходное состояние становится в большей степени реагентоподобным и, следовательно, для его достижения необходима меньшая энергия активации по сравнению с некаталитической реакцией. При такой ситуации разница в нулевой колебательной энергии связи N-H очень мало изменяется при переходе из исходного (V) в активированное состояние (VI). Поскольку, кроме того, водород, участвующий в образовании водородной связи, расположен между атомами одинаковой электроотрицательности - атомами азота - , то в соответствии с "правилами сольватации" [12] первичный кинетический изотопный эффект водорода здесь должен отсутствовать. Выраженной в значительной мере реагентоподобностью переходного состояния в случае катализируемой амином реакции можно объяснить также те эффекты (например, низкую чувствительность к структуре катализатора [5] и полярным свойствам среды [11] и др.), которые были интерпретированы ранее [3,4,8,11] как подтверждение бифункционального механизма катализа [3,4,8,11] .

Бифункциональный механизм катализа второй молекулой амина представляется сомнительным также из-за геометрии промежуточного продукта I (или аналогичного ему переходного состояния в случае синхронного варианта замещения). В последнее время в литературе отдается предпочтение тригонально-бипирамидальной структуре переходного состояния при нуклеофильном замещении у сульфонильного атома серы [15] с вступающей (в нашем случае RNH_2) и уходящей (X) группами в аксиальных положениях. Расстояние между двумя аксиально расположенными лигандами (угол 180°) существенно больше, чем между двумя экваториально (угол $= 120^\circ$) или же экваториально-аксиальными (угол $= 90^\circ$) расположенными лигандами (см., напр., [16]). Поэтому длина связи N-H в катализаторе - амине вряд ли достаточна для того, чтобы произошло образование водородных связей с вступающей и уходящей группами, приводящие к циклической структуре типа III.

Большой шанс для бифункционального действия с точки зрения геометрии имеется в случае катализа арилсульфанилидом (ср. семичленный цикл IV в отличие от пятичленного III). Сд-

нако, отсутствие первичного изотопного эффекта водорода и в этой каталитической реакции не снимает возможности реализации общесновного механизма катализа через переходное состояние типа :



Хотя, в соответствии с правилом сольватации а), здесь следовало бы ожидать наличия изотопного эффекта, он может, однако, и не проявиться, если не выполняется правило б). Приняв этот механизм за возможный, следует обратить внимание на существенно большую каталитическую активность арилсульфанилида по сравнению с ариламином (ср. k_3 и k_a для реакции в бензоле, табл. I), хотя по основности сульфамиды намного уступают ариламину (ср. [I7] и [I8]). На основании этого можно (в отличие от амина) приписать арилсульфанилиду бифункциональный механизм действия. Однако, можно стать, по-видимому, и на другую точку зрения. Поскольку прочность водородной связи не определяется основностью в тех случаях, когда в качестве электронодонора выступают атомы различной природы [I9] (как, например, атом азота в VI и кислорода в VII), то стабилизация водородной связью ($O \cdots N$) переходного состояния VII может оказаться большей, чем стабилизация водородной связью ($N \cdots N$) переходного состояния VI, что соответствует большей реагентоподобности переходного состояния VII по сравнению с VI. Вследствие этого каталитическая активность арилсульфанилида может быть выше каталитической активности ариламины.

Трудно объяснить тот факт, почему основоное содействие, в соответствии с VI и VII так сильно изменяет структуру переходного состояния (до реагентоподобного) по сравнению с некаталитической реакцией, для которой по данным высокой чувствительности к влиянию структуры нуклеофила [5], уходящей группы [20, 21], полярных свойств среды [9] переходное состояние является, по-видимому, в значительной степени продуктоподобным.

Естественно возникает вопрос о том, можно ли интерпре-

тировать отсутствие первичного изотопного эффекта водорода в рассматриваемых реакциях, исходя из стадийного, а не синхронного механизма замещения у сульфонильной серы. Это возможно, по-видимому, если допустить, что под действием основного катализатора изменяется скорость определяющая стадия, в качестве которой в некаталитической реакции выступает распад промежуточного продукта $\bar{\text{I}}$ (стадия, характеризующая константой k_2 в схеме (I)), а в катализируемой второй молекулой амина — его образование (стадия, характеризующая k_1 в схеме (I)). При такой ситуации на координате реакции мы фактически будем иметь дело с единственным переходным состоянием в большей или меньшей степени реагентоподобным, а не продуктоподобным.

Таким образом, имеющиеся данные не позволяют заключить с полной определенностью, включают ли процессы, катализируемые второй молекулой амина и арилсульфанилидом, пентакоординатный промежуточный продукт типа $\bar{\text{I}}$ на пути реакции или же они протекают по механизму синхронного замещения (как, например, отражает переходное состояние VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты [6,10] и растворители [10] приготавливали для кинетических исследований, как описано ранее. Анализ на содержание дейтерия в ND_2 -группе N,N -дидейтеро- p -анизидина осуществляли по ИК-спектрам (см. [22]). Как правило, оно составляло не менее 96–97%. Предосторожности, которые соблюдались при работе с дейтерированным производным, подробно описаны в [10]. Методика кинетических измерений состояла в потенциометрическом титровании образующегося в процессе ацилирования бромид-иона после торможения реакции разбавленной азотной кислотой [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ДАН СССР, **160**, 1124 (1965).
2. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ, **36**, 1517 (1966).
3. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Л.И.Сорокина, Реакц.способн.

орг.ооед., 3, вып. I, 211 (1966).

4. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Л.И.Сорокина, Укр.хим.з., 34, 596 (1968).
5. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.Е.Кечкалда, Реакц.опо-
ообн.орг.ооед., 2, вып.4, 101 (1965).
6. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, ИОХ, 36, 1524 (1966).
7. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.А.Савёлова, Укр.хим.з., 33, 57 (1967).
8. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, ИОХ, 38, 747 (1968).
9. В.А.Савёлова, Л.М.Литвиненко, Реакц.опоообн.орг.ооед., 5, 838 (1968).
10. Л.М.Литвиненко, Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова, Т.Д.Ковач, ИОХ, 41, 2615 (1971).
11. В.А.Савёлова, В.А.Шатская, Л.М.Литвиненко, Н.И.Никишина, ИОХ, 74, 1120 (1974).
12. G. Swain, D. Kuhn, R. Schewen, J. Am. Chem. Soc., 87, 1533 (1965).
13. G. Swain, J. Woresz, Tetrahedron Letters, 1965, 3199.
14. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, Реакц.опоообн.орг.ооед., 4, 258 (1967).
15. W. Pryor, K. Smith, J. Chem. Soc., 1951, 1272; J. Kice, G. Kasperrek, J. Am. Chem. Soc., 91, 5510 (1969); E. Ciuffarin, A. Fava, Progr. Phys. org. Chem., 6, 81 (1968); R. Laird, M. Spence, J. Chem. Soc., B, 1971, 1434.
16. G. Gundersen, K. Hedberg, J. Chem. Phys., 51, 2500 (1969).
17. R. Laughlin, J. Am. Chem. Soc., 89, 4268 (1967); P. Olavi, Y. Virtanen, M. Maikkuba, Tetrahedron Letters, 1968, 4855.
18. А.Альберт, Е.Сергент. Константы ионизации кислот и оснований, "Химия", М.-Л., 139 (1964).
19. Э.М.Арнетт. В кн. "Современные проблемы физической органической химии", Изд. "Мир", М., 200 (1967).
20. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, А.М.Боровенский, Реакц. опо-
ообн.орг.ооед., 3, вып.2, 93 (1966).
21. Л.М.Литвиненко, Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова, О.И.Бутко, ИорХ, 9, 2123 (1973).
22. Л.М.Литвиненко, Г.В.Семенук, Н.М.Олейник, ИорХ, 6, 2539 (1970).

КАТАЛИЗ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ В РЕАКЦИИ СУЛЬФАМИДООБРАЗОВАНИЯ.
КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ.

Л.М.Литвиненко, Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова

Донецкий государственный университет
Донецкое отделение физико-органической химии института
физической химии им. Л.Б.Лисаржевского АН УССР

Поступило 8 мая 1974 г.

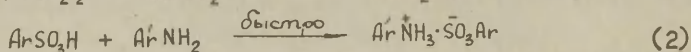
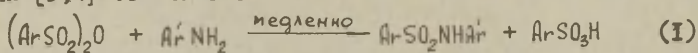
Обнаружена высокая каталитическая активность пиридина и N,N-диметил-п-толуидина в реакции ангидрида п-хлорбензолсульфоновой кислоты с м-нитроанилином в нитробензоле при 25°. Сравнена интенсивность каталитического действия в реакциях с участием соответственно ангидридов, бром- и хлорангидридов арилсульфоновых кислот. Сопоставлены каталитические свойства третичных и первичных аминов в зависимости от природы уходящей группы в субстрате. Показано, что кинетический изотопный эффект водорода при замене связи N-H на N-D в ацилируемом ариламине отсутствует. На основании экспериментальных данных сделан вывод о нуклеофильном механизме катализа третичными аминами.

В продолжение исследований [1,2] каталитических реакций нуклеофильного замещения у четырехкоординационного атома серы в настоящей работе изучена кинетика взаимодействия ангидрида п-хлорбензолсульфоновой кислоты с м-нитроанилином и N,N-дидейтеро-м-нитроанилином в присутствии различных добавок пиридина и N,N-диметил-п-толуидина в нитробензольном растворе при 25°.

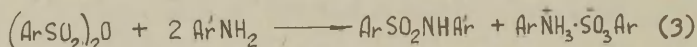
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ангидридов арилсульфоновых кислот с аро-

матическими аминами в нитробензоле в некаталитических условиях [3,4] отвечает схеме:



Или суммарно:



Скорость реакции здесь не осложнена каталитическим действием исходных реагентов или продуктов ацилирования, как это наблюдается в [1,2], и описывается простым уравнением второго порядка [3,4].

При добавлении в среду третичного амина стехиометрия процесса может отвечать уравнениями (1) или (3), что зависит от соотношения концентраций и оснований ацилируемого амина и добавляемого катализатора, а также растворимости их солей (ср. [1]).

К а т а л и з п и р и д и н о м. Каталитическое действие этого третичного амина было довольно подробно исследовано ранее в реакциях амидообразования с участием хлор- и бромангидридов арилоульфокислот [1,2], с одной стороны, а также галоидангидридов [5] и ангидридов [6] карбоновых кислот, с другой. Интересно отметить, что в случае карбонильных соединений наблюдалось существенное различие в поведении пиридина, как катализатора, в зависимости от того, использовался ли в качестве ацилирующего агента хлор- и бромангидрид или же ангидрид карбоновой кислоты. Ацилирование аминов ангидридами нередко не только не ускорялось, как в реакциях галоидангидридов [5], но даже замедлялось под действием добавляемого третичного амина [6]. В этой связи особенно интересно сравнить каталитическое поведение пиридина при сульфамидообразовании с участием соответственно галоидангидридов и ангидридов арилоульфокислот.

Из рис.1 (здесь и в дальнейшем α , β и m — начальные концентрации ангидрида, ариламина и катализатора в моль/л) следует, что внесение пиридина в реакционную смесь приводит к очень резкому увеличению скорости сульфамидообра-

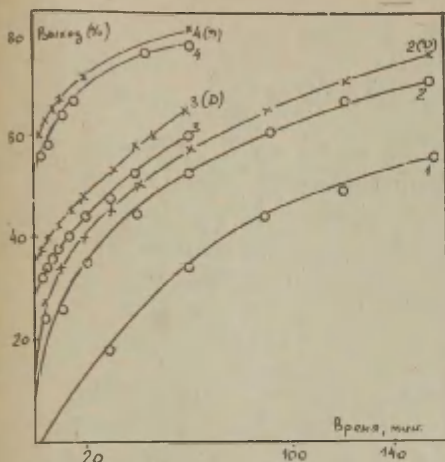


Рис. I. Кинетика взаимодействия ангидрида п-хлорбензойсульфоновой кислоты с м-нитроанилином и его N,N -ди-дейтероаналогом (индекс D) в присутствии пиридина в нитробензоле при 25° ($2\alpha = \delta = 0.01$)

1. $m = 0$; 2. $m = 0.001$; 3. $m = 0.0015$; 4. $m = 0.003$.

зования. Следует обратить внимание на тот факт, что вначале катализируемая пиридином реакция протекает чрезвычайно быстро. Так, при добавке катализатора, равной 0.005 моль/л, уже за минуту зафиксирован количественный выход амида. Заметим, что в указанном опыте имеет место концентрационное соотношение $m = \alpha$. В условиях, когда $m < \alpha$ (см. кривые 2, 3 и 4 на рис. I), также очень быстро достигается некоторая степень превращения реагентов, которая численно несколько больше m , но все же не соответствует количественному выходу сульфамида. В дальнейшем процесс ацилирования протекает с измеримой скоростью, которая существенно выше (кривые 2, 3 и 4 на рис. I), чем скорость некаталитической реакции (кривая 1 на рис. I). Итак, существенный катализ пиридином в рассматриваемых реакциях не вызывает сомнения. Но необходимо выяснить, чем можно объяснить столь необычный характер кинетических кривых на рис. I. Принимая во внимание тот факт, что основность пиридина ($pK_a = 5.2$, вода, 25° [7]) существенно выше основности м-нитроанилина ($pK_a = 2.5$, вода, 25° [7]) напрашивается предположение, что по мере своего выделения арилоульфоуксусной кислоты количественно связывает катализатор, переводя его в неактивное состояние, что сопровождается понижением скорости реакции. При этом стехиометрия ацилирования должна отвечать уравнению (I). Тогда выражение для суммарной скорости ацили-

рования следовало бы записать в виде:

$$\frac{dx}{dt} = [k_0 + k_n(m-x)](a-x)(b-x), \quad (4)$$

где k_0 (л/моль·сек) и k_n (л²/моль²·с к^{*}) – константы скорости соответственно некаталитической и катализируемой третичным амином реакций; x (моль/л) – концентрация образующейся кислоты. Из (4) следует, что эффективная константа скорости второго порядка $k_{эф.}$ (л/моль·сек) равна:

$$k_{эф.} = k_0 + k_n(m-x). \quad (5)$$

В соответствии с (5) рассчитанная по уравнению второго порядка (с учетом стехиометрии (1)) величина $k_{эф.}$ должна бы линейно зависеть от x до тех пор, пока x не станет равным m (свяжется весь катализатор). По достижении этого момента $k_{эф.}$ должна бы приблизиться к k_0 (5).

Однако, как уже отмечалось выше, в каждом кинетическом опыте уже первая экспериментально фиксируемая точка соответствует выходу продукта реакции, который больше величины m , а отвечающая этому значению x константа $k_{эф.}$ существенно превышает значение k_0 . В дальнейшем с течением времени $k_{эф.}$ менее резко падает с x (рис.2), не достигая значения k_0 даже при значительных степенях превращения реагентов. Такой характер изменения $k_{эф.}$ связан, по-видимому, с тем, что предполагаемая стехиометрия реакции (1) не сохраняется на всем протяжении развития каталитического процесса. Действительно, поскольку в таких опытах пиридин был взят в недостатке по сравнению с нуклеофилом ($m < b$), то эффективное связывание катализатора в начальный период должно сопровождаться резким изменением соотношения концентраций, что по мере протекания реакции создает ситуацию, когда $m < b$. В

^{*}) Для реакции ангидрида п-хлорбензолсульфоновой кислоты с м-нитроанилином в нитробензоле $k_0 = (1.27 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек, а с его N,N-дидейтероаналогом $(1.48 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек [3].

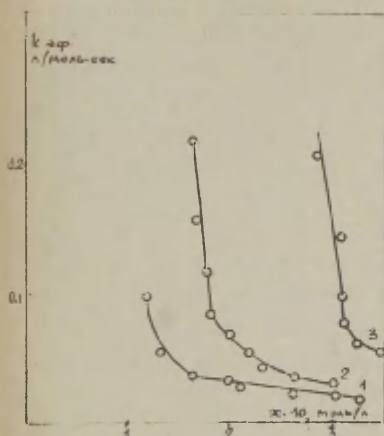


Рис.2. Зависимость $k_{эф.}$ от x для реакции ангидрида п-хлорбензолсульфоновой кислоты с м-нитроанилином в присутствии пиридина в нитробензоле при 25° ($2a = b = 0.01$)
 1. $m = 0.001$; 2. $m = 0.0015$; 3. $m = 0.003$.

таких условиях связывание выделяющейся кислоты может происходить частично уже за счет м-нитроанилина, что обеспечивает содержание в растворе некоторого количества свободного катализатора. Последнее, видимо, и является причиной более высокой скорости ацилирования по сравнению с некаталитической реакцией даже тогда, когда $x > m$. Не исключено, что сложный характер изменения $k_{эф.}$ во времени отчасти обусловлен и ингибирующим действием накапливающегося по реакции аниона п-хлорбензолсульфокислоты, если механизм катализа имеет нуклеофильную природу (ср. [2,8]).

Поскольку $k_{эф.}$ падает с изменением x очень резко (см. рис.2), то экстраполяция ее к нулевому времени ($x \rightarrow 0$ при $t \rightarrow 0$) приводит к большой неопределенности в величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, и следовательно, к очень малой точности рассчитываемой из него величины k_N . Поэтому каталитическая активность пиридина в рассматриваемой реакции оценена лишь весьма приближенно. Если предположить, что прямолинейный характер начальных участков кривых на рис.2 сохраняется и в области малых x (экспериментально не фиксируемых), то можно графически оценить величину k_N из равенства

$$\frac{k_{эф.}(m_1) - k_{эф.}(m_2)}{m_1 - m_2} = k_N \quad (6)$$

где $k_{\text{эф.}}(m_1)$ и $k_{\text{эф.}}(m_2)$ — значения текущих констант скорости соответственно в опытах с концентрациями пиридина m_1 и m_2 при одинаковой для обоих опытов концентрации x . Величину $k_{\text{эф.}}$ можно представить и как численное значение угла наклона начального участка прямой в координатах " $k_{\text{эф.}} - x$ ". Оба пути приводят к ориентировочной величине $k_{\text{эф.}}$, не меньшей, чем $1 \cdot 10^3 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек.}$

Казалось бы, что указание затруднения можно обойти, взяв концентрацию катализатора более высокую, чем концентрация ацилирующего агента ($m > a$). Однако в таких условиях скорость оказалась настолько высокой, что ее не удалось измерить при помощи используемой методики.

К а т а л и з $\text{N,N-диметил-п-толуидином}$. В силу существенно меньшей каталитической активности этого амина по сравнению с пиридином удалось изучить кинетику каталитической реакции сульфамидообразования и в начальном периоде (табл. I). Это позволило проанализировать данные в соответствии с кинетическим уравнением (5). Рис. 3 показывает, что имеет место линейная зависимость $k_{\text{эф.}}$ от x . Это

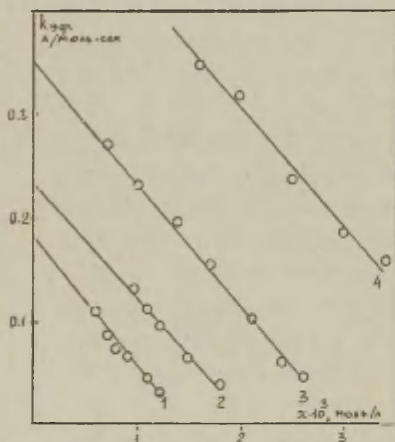


Рис. 3. Зависимость $k_{\text{эф.}}$ от x для реакции ангидрида п-хлор-бензолсульфоновой кислоты с м-нитроанилином в присутствии $\text{N,N-диметил-п-толуидина}$ в нитробензоле при 25° ($2a = b = 0.01$).
1. $m = 0.001$; 2. $m = 0.0015$; 3. $m = 0.0025$; 4. $m = 0.0035$.

соответствует тому, что на начальных участках кинетических кривых, которые по сути дела подвергались обработке, стехиометрия реакции близка к отражаемой уравнением (I). Наклоны прямых на рис. 3 в соответствии с уравнением (5) дают числен-

Таблица 1

Кинетика взаимодействия м-нитроанилина и N,N-дидейтеро-м-нитроанилина с ангидридом п-хлорбензолсульфоновой кислоты в присутствии N,N-диметил-п-толуидина в нитробензоле при 25°
($2a = b = 0.01$; $k_{эф.}$ в л/моль·сек).

Время, мин	m = 0.0010		m = 0.0015		m = 0.0025		m = 0.0035	
	$x \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$	$x \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$	$x \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$	$x \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$
м-Нитроанилин								
1	-	-	-	-	7	26.90	-	-
2	6	10.95	-	-	10	23.00	16	35.20
3	7	8.70	10	13.10	14	19.7	20	31.9
4	8	7.60	11	10.99	-	-	-	-
5	9	6.96	12	9.80	17	15.3	25	23.7
10	11	4.40	15	6.50	21	10.3	30	18.6
15	12	3.2	-	-	-	-	34	16.1
20	-	-	18	4.10	24	6.3	-	-
30	-	-	-	-	26	4.9	-	-
$k = 0.18 \pm 0.02$		$k = 0.23 \pm 0.02$		$k = 0.35 \pm 0.05$		$k = 0.52 \pm 0.09$		

$$k_n^* = 156 \pm 10 \text{ л/моль}^2 \cdot \text{сек}^2$$

N,N-Дидейтеро-м-нитроанилин

1	-	-	-	-	-	-	14	41.7
2	-	-	-	-	-	-	17	38.2
3	9	11.6	11	14.6	-	-	20	31.9
4	10	9.8	13	13.5	-	-	-	-
5	11	8.8	14	11.8	20	19.2	24	25.3
10	13	5.4	17	7.6	24	12.7	30	18.7
15	15	4.3	-	-	-	-	33	15.1
20	26	3.5	20	4.8	27	7.7	-	-
30	-	-	-	-	29	5.8	36	9.2
$k=0.21 \pm 0.01$		$k=0.28 \pm 0.02$		$k=0.49 \pm 0.02$		$k=0.62 \pm 0.05$		
$k_N^D = 178 \pm 3 \text{ л/моль}^2 \cdot \text{сек}^2$								

ные значения k_N , а отрезки, отсекаемые на оси ординат соответствуют сложным константам (приведены в табл. I):

$$k' = k_0 + k_N m \quad (7)$$

Из уравнения (7), справедливость которого иллюстрирует рис. 4

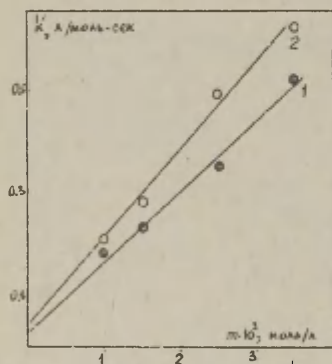
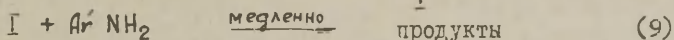
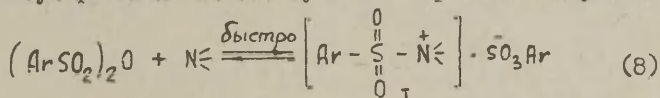


Рис. 4. Зависимость k' от m для реакции ангидрида п-хлорбензолсульфоновой кислоты с м-нитроанилином (1) и его дейтероаналогом (2), катализируемой N,N-диметил-п-толуидином в нитробензоле при 25°.

рассчитаны величины k_N для каталитических реакций ангидрида п-хлорбензолсульфоновой кислоты с м-нитроанилином и его дейтероаналогом (табл. I). Значения k_N , рассчитанные из тангенса угла наклона прямых в координатах " $k_{эф}$ - x " по уравнению (5) совпадают с величинами k_N , рассчитанными по (7), что свидетельствует о правомочности кинетического выражения для скорости (4) в данном случае.

Ранее на основании изучения влияния среды [1,2] и изменений в структуре пиридиновых оснований [9] на скорость катализируемой ими реакции ацилирования ариламинов галоидангидридами арилсульфокислот были высказаны соображения в пользу нуклеофильного механизма катализа. При изучении катализируемых третичными аминами реакций образования амидов карбоновых кислот было обнаружено [6,10,11], что вероятность проявления нуклеофильного механизма катализа возрастает по мере того, как улучшается способность к отщеплению уходящей группы в субстрате. Поскольку арилсульфонатный анион в ангидридах арилсульфокислот является намного более легко отщепляемой группой, чем галоид-ион в галоидангидридах [3,4], то есть основание полагать, что в реакциях с участием ангидридов нуклеофильный механизм катализа тем более вероятен. Действитель-

но, интенсивность каталитического действия пиридина ($k_N/k_0 \approx 10^5$) и даже N,N-диметил-п-толуидина ($k_N/k_0 = 1.2 \cdot 10^4$) в рассматриваемой здесь реакции значительно выше, чем в случае пиридинового катализа в реакциях с участием арилсульфобромидов ($k_N/k_0 \approx 10^2 - 10^3$) [2]. В то же время для общесосновного механизма катализа характерна обратная ситуация (см., например, [12-14]), а именно, вероятность катализа здесь возрастает в реакциях субстратов с трудно отщепляемыми уходящими группами. Так, в случае реакции сульфамидообразования в неполярной среде (бензоле) каталитическое действие второй молекулы амина, которое может быть объяснено лишь с позиций общесосновного, а не нуклеофильного механизма катализа (см. предыдущее сообщение [15]), проявляется только при ацилировании хлор- [16] и бромангидридами [17] — отсутствует при ацилировании ангидридами [4] арилсульфо-кислот. Показательным является также и тот факт, что для процесса сульфамидообразования в полярном растворителе (нитробензоле), в котором обнаруживается высокий каталитический эффект третичных аминов как при использовании ангидридов арилсульфо-новых кислот (настоящее исследование), так и арилсульфогалогенидов [2,8], каталитическое действие второй молекулы амина отсутствует вообще при достаточно широком диапазоне изменения основности ацилируемого амина [3,4,18,19]. Все указанные выше соображения позволяют постулировать нуклеофильный механизм катализа третичными аминами при аминолизе ангидридов арилсульфо-новых кислот. Суть его отражает следующая схема:



В соответствии с этой схемой образующийся в быстрой равновесной стадии продукт присоединения катализатора к ацилирующему агенту I подвергается дальнейшей атаке со стороны нуклеофила $Ar'NH_2$. При этом регенерация молекулы катализатора за счет вытеснения вступающим нуклеофилом может происходить либо синхронно, либо по механизму присоединения — отщепления через пентакоординационный промежуточный продукт (см [15,20]).

Для идентификации нуклеофильного и общеоонового механизма катализа в реакциях нуклеофильного замещения в литературе часто используются данные по изотопному эффекту, регистрируемому при замене водорода на дейтерий в нуклеофильном реагенте [14]. В частности, в [14] показано, что для нуклеофильного катализа третичными аминами при гидролизе диалкилфенилфосфатов изотопный эффект при замене H_2O на D_2O близок к 1, а для общеоонового — около 2 и выше.

В изученной нами реакции сульфамидообразования, катализируемой N,N-диметил-п-толуидином ($k_N^H/k_N^D = 0.87 \pm 0.07$ по данным табл. I), а также пиридином (ор. кинетические кривые для реакции с участием м-нитроанилина и его N,N-дидейтеро-аналога на рис. I), первичный кинетический изотопный эффект отсутствует. Это, следовательно, также не противоречит предположению о нуклеофильном механизме катализа. Правда, с точки зрения соображений, изложенных в [21], отсутствие первичного кинетического изотопного эффекта может соответствовать альтернативной схеме общеоонового катализа при условии, что перенос водорода осуществляется между одинаковыми атомами (что в принципе может реализоваться и для рассматриваемой здесь реакции). Но все же в совокупности приведенные выше доводы заставляют отдать предпочтение нуклеофильному механизму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

м-Нитроанилин, N,N-дидейтеро-м-нитроанилин [3], ангидрид п-хлорбензолсульфоновой кислоты [4], пиридин [22], нитробензол [3] приготавливали для кинетических исследований по ранее описанным методикам.

N,N-Диметил-п-толуидин в виде сернокислой соли перекристаллизовывали из 10%-ной серной кислоты и разлагали щелочью. Полученный продукт перегоняли с отбором средней фракции; т. кип. $210-211^\circ$ ([7], т. II, стр. 990).

Аналитический контроль рабочих растворов участников реакции, измерение скорости [3] и выделение продуктов реакции [17] производили, как описано ранее.

Контрольными опытами (ср. [1, 22]), заключающимися в том,

что определялось количество непрореагировавшего ариламина в процессе каталитического ацилирования при условии, что реакция практически закончилась, было установлено отсутствие возможного побочного процесса гидролитического разложения ангидрида арилсульфоновой кислоты в присутствии катализатора за время, необходимое для завершения реакции сульфамидообразования.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.А.Шатокая, *ЖОХ*, 38, 1028 (1968).
2. В.А.Шатская, В.А.Савёлова, Л.М.Литвиненко, *ЖОХ*, 41, 2256 (1971).
3. Л.М.Литвиненко, Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова, Т.Д.Ковач, *ЖОХ*, 41, 2615 (1971).
4. Л.М.Литвиненко, Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова, О.И.Бутко, *ЖОХ*, 9, 2023 (1973).
5. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, ДАН СССР, 176, 97 (1967).
6. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, А.С.Савченко, Л.Я.Галушко, *Реакц.способн.орг.соед.*, 6, 981 (1969).
7. Справочник химика, Изд. "Химия", М.-Л., т.III, 102 (1964).
8. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.А.Шатская, Т.Н.Садовская, ДАН СССР, 198, 844 (1971).
9. В.А.Савёлова, Т.Н.Соломойченко, Л.М.Литвиненко, *Реакц.способн.орг.соед.*, 9, 665 (1972).
10. Л.М.Литвиненко, А.С.Савченко, А.И.Кириченко, Л.Я.Галушко, *Реакц.способн.орг.соед.*, 8, 523 (1971).
11. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, А.С.Савченко, Л.Я.Галушко, *Реакц.способн.орг.соед.*, 8, 1101 (1971).
12. Т.Брюс, С.Бенкович. Механизмы биоорганических реакций, Изд. "Мир", М., 65-68 (1970).
13. A. Persht, W. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5442 (1970).
14. S. Khan, A. Kirby, *J. Chem. Soc.*, 1970 B, 1172.
15. Л.М.Литвиненко, Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова, Д.М.Дьячкова, Х.Я.Лопатинская, *Реакц.способн.орг.соед.*,

16. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ, 33, 1059 (1963).
17. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, ЖОХ, 36, 1524 (1966).
18. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.Е.Кочкалда, Реакц.способн.орг.соед., 2, вып.4, 101 (1965).
19. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, Реакц.способн.орг.соед., 4, 258 (1967).
20. Н.Т.Малеева, В.А.Савёлова, И.В.Епанько, Л.М.Литвиненко, Реакц.способн.орг.соед.,
21. C.Swain, D.Kuhn, K.Schowen, J.Am.Chem.Soc., 87, 1533 (1965).
22. Л.М.Литвиненко, Е.С.Рудаков, А.И.Кириченко, Кинетика и катализ, 3, 651 (1962).

МЕХАНИЗМ ИОНИЗАЦИИ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ.
ТРИХЛОРУКСУСНАЯ, 2,4,6-ТРИНИТРОБЕНЗОЙНАЯ И ПИКРИНОВАЯ
КИСЛОТЫ В ВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Р.Хиоб,
Ю.Л.Халдна

Лаборатория химической кинетики и катализа
Тартуского государственного университета,
г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 8 мая 1974 г.

Дифференциальным кондуктометрическим и спектрофотометрическим методами исследована ионизация трихлоруксусной, пикриновой и 2,4,6-тринитробензойной кислот в водных растворах серной кислоты. В случае первой из них в растворе существуют равновесия комплексообразования с гидратированным протоном как для анионной, так и неионизованной формы. Учет этих равновесий при совместной обработке кондуктометрических и спектрофотометрических данных дает величину константы ионизации трихлоруксусной кислоты $pK_a = -0,56 \pm 0,03$ (по шкале H_0).

Диссоциация пикриновой и 2,4,6-тринитробензойной кислот осуществляется по бренстедовской схеме. Однако, при обработке учтена способность неионизо-

ванной формы кислоты образовать комплексы с гидратированным протоном аналогично 1,3,5-тринитробензолу. Получены следующие значения констант ионизации: для пикриновой $pK_a = -0,10 \pm 0,02$ и для 2,4,6-тринитробензойной кислот $pK_a = -0,17 \pm 0,03$ (по шкале H_p).

Реакционная серия диссоциации карбоновых кислот служит важным источником оценки новых индукционных констант заместителей σ^* . Существенное значение при определении параметров линейной зависимости между pK_a карбоновых кислот и σ^* имеет точка для трихлоруксусной кислоты¹. Бросается в глаза сильный разброс литературных значений для его константы диссоциации (от $-0,76^2$ до $0,89^3$). Также отмечена существенная неаддитивность индукционного влияния атомов галогена в α -галогензамещенных кислотах при использовании распространенных в литературе значений pK_a ¹.

Следовательно, важно получить более достоверные данные по диссоциации трихлоруксусной и других сильных кислот. С этой точки зрения данная работа является уточнением и логическим продолжением работы².

Кроме трихлоруксусной кислоты значительный интерес представляют еще пикриновая и 2,4,6-тринитробензойная кислоты. Для первой из них также характерно явное расхождение между разными литературными данными о величинах pK_a ⁴.

В этой работе используются две экспериментальные методики:

а) Дифференциальная кондуктометрия, основанная на измерении влияния малых добавок исследуемого вещества на электропроводность водных растворов сильной минеральной кислоты (H_2SO_4).

б) Спектрофотометрическое измерение молярного коэффициента погашения данного вещества в водных растворах H_2SO_4 .

Экспериментальная часть.

Трихлоруксусная кислота была синтезирована и очищена в Лаборатории химической кинетики и катализа ТГУ. Т. пл. 57,5°C.

Пикриновая кислота была очищена путем трехкратной кристаллизации из смеси воды и этанола (1 : 1). Т. пл. 121,5°C.

2,4,6-Тринитробензойная кислота была очищена двукратной перекристаллизацией из холодной смеси ацетона и воды. Т. пл. 220,0°C.

В качестве моделей для кондуктометрического комплексообразования карбоксильной группы с гидратированным протоном были использованы бромуксусная и пивалевая кислоты. Бромуксусная кислоты (продажный препарат марки "х.ч.") был очищен путем двукратной перекристаллизации из холодного этанола. Полученный препарат имел т.пл. 50,2°C. Пивалевая кислота (очищенный препарат) имел т.к. 163,5°C.

Ультрафиолетовые спектры поглощения были измерены на спектрофотометре EPS-3T фирмы "Hitachi" при температуре $25^{\circ} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ (толщина слоя раствора 0,1 и 1 см).

Растворы серной кислоты приготавливались весовым способом из концентрированной серной кислоты (марки "о.ч.") и бидистиллята.

Примеры измеренных спектров поглощения приведены на рис.1 (трихлоруксусная кислота), рис.2 (пикриновая кислота) и рис.3 (2,4,6-тринитробензойная кислота). Индикаторные отношения вычислялись согласно формуле

$$I_{\text{sp}} = \frac{\epsilon_{\text{AH}} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{\text{A}^-}} \quad (1)$$

где ϵ_{AH} и ϵ_{A^-} — коэффициенты экстинкций неионизованной формы и аниона кислоты соответственно,

ϵ — коэффициент экстинкций данного раствора кислоты;

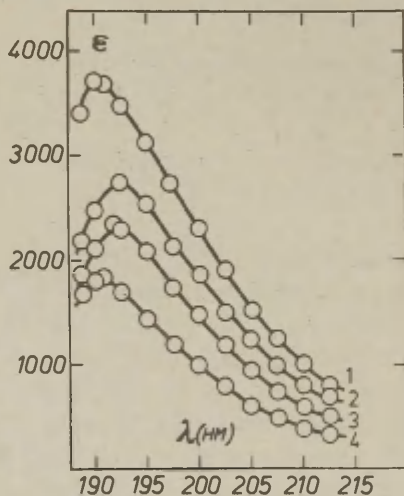


Рис. 1.
Ультрафиолетовые спектры поглощения трихлоруксусной кислоты.

1 - H_2O
 2 - 8,87% H_2SO_4
 3 - 20,0% H_2SO_4
 4 - 35,8% H_2SO_4

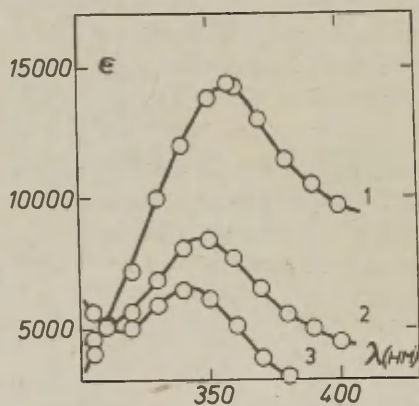


Рис. 2.
Ультрафиолетовые спектры поглощения пикриновой кислоты.

1 - H_2O
 2 - 9,84% H_2SO_4
 3 - 23,09% H_2SO_4

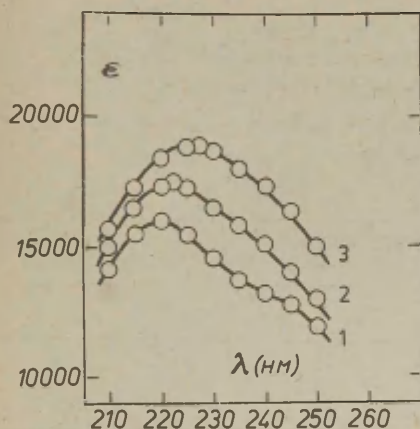


Рис. 3.
Ультрафиолетовые спектры поглощения 2,4,6-три-
нитробензойной кислоты.

1 - H_2O
2 - 9,15% H_2SO_4
3 - 37,9% H_2SO_4

использовались ϵ в максимуме поглощения данного вещества. Значения I_{Sp} для исследованных кислот приведены в табл. I.

Кондуктометрическая аппаратура и методика описаны ранее⁵. Измерялась величина

$$y = \frac{k \cdot 10^3}{[\text{АН}]_0} \left(\frac{1}{R_0 + \Delta R} - \frac{1}{R_x} \right), \quad (2)$$

где k - константа ячейки (в см^{-1}),

R_0 - сопротивление раствора серной кислоты перед добавлением исследуемого вещества АН (в омах),

R_x - сопротивление раствора после добавления вещества АН,

ΔR - изменение сопротивления раствора, обусловленное разбавлением раствора в результате введения вещества АН.

Можно показать⁶, что при добавлении к раствору серной кислоты органической кислоты, способной диссоциировать

Таблица I.

Спектрофотометрические индикаторные отношения
 I_{Sp} (I) трихлоруксусной, пикриновой и 2,4,6-
 тринитробензойной кислот в водных растворах
 серной кислоты

Трихлоруксусная кислота		Пикриновая кислота		2,4,6-тринитробен- зойная кислота	
% H_2SO_4	I_{Sp}	% H_2SO_4	I_{Sp}	% H_2SO_4	I_{Sp}
2,10	13,7	2,43	3,50	1,22	7,28
4,50	6,49	3,02	3,05	2,43	4,27
5,89	6,06	4,20	2,12	3,42	2,87
7,06	4,78	4,78	1,89	5,93	1,52
7,80	3,89	5,93	1,31	6,62	1,42
8,87	3,25	6,50	1,20	7,65	0,93
11,10	1,85	7,63	0,951	9,82	0,81
12,00	1,84	8,75	0,800	10,75	0,87
13,00	1,32	9,84	0,688	11,50	0,53
14,47	1,22	10,90	0,558	13,10	0,45
15,90	1,08	11,45	0,528	16,25	0,35
17,00	0,970	11,96	0,500	19,02	0,234
20,00	0,661	13,02	0,385	20,14	0,184
21,30	0,605	14,05	0,328	22,23	0,208
		15,07	0,237	24,42	0,165
		17,14	0,141	27,21	0,137
		19,02	0,102		

Таблица 2

Дифференциальные электропроводности у трихлоруксусной, пикриновой и 2,4,6-тринитробензойной кислот в растворах серной кислоты*

Кислота % H_2SO_4	Трихлоруксусная кислота	Пикриновая кислота	2,4,6-тринитробен- зойная кислота
0	362,7 \pm 3,1	384,0 \pm 1,9	368,8 \pm 4,2
1,19	-	330,8 \pm 3,7	256,9 \pm 5,1
2,08	295,2 \pm 0,9	275,2 \pm 3,2	229,7 \pm 6,3
2,44	290,5 \pm 2,7	262,5 \pm 2,1	212,6 \pm 4,3
3,02	265,4 \pm 1,4	-	-
4,45	239,3 \pm 4,1	224,1 \pm 1,2	190,5 \pm 6,1
4,81	-	202,0 \pm 2,2	128,9 \pm 14,9
5,57	227,1 \pm 4,7	-	-
6,61	196,8 \pm 3,2	121,5 \pm 4,9	93,2 \pm 2,7
6,76	-	107,1 \pm 4,4	79,9 \pm 11,1
7,76	150,4 \pm 2,8	105,5 \pm 6,2	57,0 \pm 4,7
8,66	-	68,6 \pm 2,7	10,2 \pm 4,2
10,35	106,2 \pm 0,4	-	-
14,72	-	-92,5 \pm 3,9	-94,0 \pm 3,7
15,56	18,4 \pm 2,9	-	-
21,73	-75,5 \pm 0,9	-	-
22,80	-	-272,5 \pm 5,4	-249,2 \pm 6,8
26,99	-162,3 \pm 1,7	-349,4 \pm 2,9	-341,6 \pm 5,2
31,90	-205,6 \pm 2,9	-415,0 \pm 10,2	-395,8 \pm 7,3
38,61	-249,2 \pm 1,3	-	-
40,35	-	-505,2 \pm 4,7	-593,0 \pm 6,1
47,11	-250,6 \pm 2,7	-547,7 \pm 1,6	-702,5 \pm 4,5
54,02	-247,9 \pm 3,1	-598,2 \pm 4,4	-782,6 \pm 3,9
64,60	-198,5 \pm 4,2	-638,6 \pm 3,7	-
66,03	-	-685,7 \pm 7,1	-872,1 \pm 2,9

* Приведены среднеквадратические отклонения арифметического среднего при $f = 2$ степенях свободы.

Таблица 3

Дифференциальные электропроводности γ для пивалевой и бромуксусной кислот в растворах серной кислоты*

Кислота % H_2SO_4	Пивалевая кислота	Бромуксусная кислота
I, I9	- 26,5 \pm 3,7	- 23,7 \pm 2,9
2,08	- 40,2 \pm 7,0	- 33,9 \pm 4,5
4,45	- 64,5 \pm I,9	- 55,1 \pm 3,2
6,76	- 92,5 \pm 6,0	- 76,2 \pm I,7
8,66	-II5,4 \pm 2,9	- 93,2 \pm 4,4
IO,35	-I3I,6 \pm 2,2	-IO2,2 \pm 3,5
I4,72	-I69,9 \pm 3,1	-I35,5 \pm 5,7
I7,02	-I85,1 \pm 5,9	-I50,3 \pm 3,2
2I,70	-2II,6 \pm 3,2	-I68,8 \pm 7,0
26,99	-232,3 \pm I,7	-I85,5 \pm 0,6
3I,90	-245,2 \pm 4,0	-I96,2 \pm 4,1
38,6I	-	-I99,7 \pm 3,1
40,35	-249,7 \pm 3,5	-
47,II	-247,5 \pm 5,1	-20I,6 \pm 4,2
54,02	-250,9 \pm 4,2	-I95,4 \pm 3,2
66,03	-2I9,6 \pm 7,2	-I53,6 \pm 4,9

* Приведены среднеквадратические отклонения арифметического среднего при $f = 2$ степенях свободы.

на ионы H_3O^+ и A^- , а также образовать комплексы типа $\text{A}^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ и $\text{AH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$; величина γ имеет следующее содержание*:

$$\gamma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \lambda_{\text{A}^-}) \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]_0} + (\lambda_{\text{AH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{[\text{AH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]_0}, \quad (3)$$

где $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$, λ_{A^-} , $\lambda_{\text{AH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$ - подвижности протона, аниона кислоты и комплекса протона с кислотой соответственно, $[\text{A}^-]$, $[\text{AH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+]$ - молярные концентрации соответствующих форм, $[\text{AH}]_0$ - стехиометрическая концентрация добавленной органической кислоты.

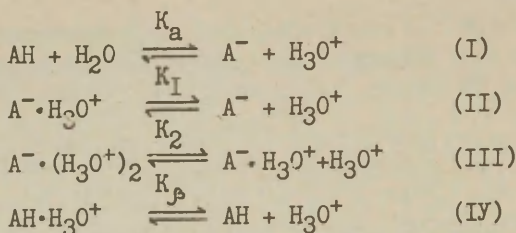
Все кондуктометрические измерения проводились при температуре $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$, поддерживаемого с точностью $\pm 0,001^\circ\text{C}$. Использовались следующие константы ячейки: 20 см^{-1} , $215,4 \text{ см}^{-1}$ и 3008 см^{-1} . Величины γ для исследованных веществ приведены в табл. 2 и 3.

Обсуждение результатов.

А. Трихлоруксусная кислота.

В работе² показано, что существует значительное различие между спектрофотометрическим (I_{Sp}) и кондуктометрическим (определенным как $I_c = \frac{\gamma_{\text{AH}}}{\lambda_{\infty}(\text{AH})}$) индикаторными отношениями для трихлоруксусной кислоты в водных растворах серной кислоты. Особенно бросается в глаза изменение знака функций I_c (изменяется знак γ_{AH}) при повышении концентрации растворов H_2SO_4 . Это явление интерпретировано² как следствие одновременной диссоциации трихлоруксусной кислоты и ее комплексообразования с H_3O^+ . В таком случае должны иметь место следующие равновесия:

* Гидратированный протон везде обозначен как H_3O^+ .



с константами равновесия:

$$K_a = \frac{[\text{А}^-] \cdot a_{\text{Н}_3\text{О}^+}}{[\text{АН}] \cdot a_{\text{Н}_2\text{О}}} \quad (4)$$

$$K_I = \frac{[\text{А}^-] \cdot a_{\text{Н}_3\text{О}^+}}{[\text{А}^- \cdot \text{Н}_3\text{О}^+]} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[\text{А}^- \cdot \text{Н}_3\text{О}^+] \cdot a_{\text{Н}_3\text{О}^+}}{[\text{А}^- \cdot (\text{Н}_3\text{О}^+)_2]} \quad (6)$$

$$K = \frac{[\text{АН}] \cdot a_{\text{Н}_3\text{О}^+}}{[\text{АН} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+]} \quad (7),$$

где $[\text{А}^-]$, $[\text{АН}]$, $[\text{А}^- \cdot \text{Н}_3\text{О}^+]$, $[\text{А}^- \cdot (\text{Н}_3\text{О}^+)_2]$ и $[\text{АН} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+]$ - молярные концентрации соответствующих форм, $a_{\text{Н}_3\text{О}^+}$ - активность иона гидроксония, $a_{\text{Н}_2\text{О}}$ - активность воды.

В предположении, что комплексообразование с протоном не влияет на молярные коэффициенты поглощения анионной и кислотной форм кислоты АН, спектрофотометрическому индикаторному отношению (I) может быть присвоено следующее содержание:

$$I_{\text{Sp}} = \frac{[\text{А}^-] + [\text{А}^- \cdot \text{Н}_3\text{О}^+] + [\text{А}^- \cdot (\text{Н}_3\text{О}^+)_2]}{[\text{АН}] + [\text{АН} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+]} \quad (8)$$

Учитывая баланс массы кислоты АН, выражение для y (3) можно записать следующим образом:

$$y([A^-] + [A^- \cdot H_3O^+] + [A^- \cdot (H_3O^+)_2]) + y([AH] + [AH \cdot H_3O^+]) = \\ = \lambda_1 [A^-] - \lambda_2 ([A^- \cdot (H_3O^+)_2] + [AH \cdot H_3O^+]), \quad (9)$$

где $\lambda_1 = \lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}$ и $\lambda_2 = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{A^- \cdot (H_3O^+)_2} = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{AH \cdot H_3O^+}$. Комбинируя уравнения (8) и (9), получим

$$(yI_{Sp} + y)([AH] + [AH \cdot H_3O^+]) = \lambda_1 [A^-] - \lambda_2 ([A^- \cdot (H_3O^+)_2] + [AH \cdot H_3O^+]).$$

Используя определения для констант равновесий (4-7), после несложных преобразований получается формула:

$$\frac{y(I_{Sp} + 1)a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} = K_a \lambda_1 - \frac{K_a}{K_1 K_2} \lambda_2 a_{H_3O^+}^2 - \left[\frac{1}{K_f} y(I_{Sp} + 1) + \lambda_2 \right] \frac{a_{H_3O^+}^2}{a_{H_2O}} \quad (10)$$

Пользуясь этим уравнением можно найти значения величины K_a , $K_1 K_2$, и K_f , если известны значения $a_{H_3O^+}$ для водных растворов серной кислоты. В работе⁷ было показано, что комплексобразование нитрогруппы с протоном описывается функцией

$$\text{кислотности } H_f = -\lg a_{H_3O^+}(f) = \frac{[H_3O^+]}{a_{H_2O}}. \text{ Используя диф-}$$

ференциально-кондуктометрические данные для пивалевой и бромуксусной кислот, можно убедиться, что комплексобразование карбоксильной группы с протоном также хорошо описывается функцией H_f .

Определяя величины I_c для этих кислот как

$$I_c = \frac{[AH]}{[AH \cdot H_3O^+]} = \frac{y_{\text{макс}} - y}{y} \quad (11)$$

(концентрация аниона в сильноокислой среде для этих кислот практически равна нулю), должно выполняться следующее соотношение:

$$\lg I_c = H_f - pK_f \quad (12)$$

Обработка данных по уравнению (12) методом наименьших

квадратов дает для пивалевой кислоты :

$$pK_{\beta} = -0,12 \pm 0,02; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{dI_{\beta}}{dH_{\beta}} = 1,09 \pm 0,06$$

$$r = 0,993, \quad s\% = 3,1$$

Для бромуксусной кислоты:

$$pK_{\beta} = -0,14 \pm 0,02; \quad \operatorname{tg} \alpha = 1,02 \pm 0,05$$

$$r = 0,991, \quad s\% = 3,7$$

Величины $\operatorname{tg} \alpha = dI_{\beta}/dH_{\beta}$ мало отличаются от единицы, что указывает на применимость функций H_{β} для описания равновесия комплексообразования между протоном и карбоксильной группой. Считая, что это верно и в случае карбоксилатной группы, данные для трихлоруксусной кислоты обрабатывались по уравнению (10), принимая $a_{H_3O^+} = h_{\beta}$. При концентрациях до 25% H_2SO_4 (по весу)

$$K_a = 3,63 \pm 0,22 \quad K_1 K_2 = 26,7 \pm 7,3 \quad K_{\beta} = 1,6 \pm 0,3$$

$$r = 0,991, \quad s\% = 4,3$$

Полученное значение K_a хорошо совпадает с величиной, определенной методом спектроскопии комбинационного рассеяния в концентрированных водных растворах трихлоруксусной кислоты⁸ — $K_a^{\text{сп.}} = 3,2 \pm 0,1$.

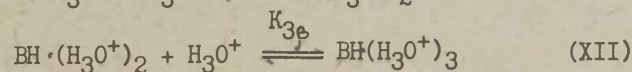
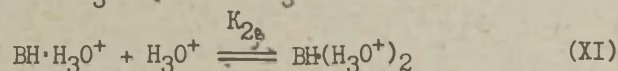
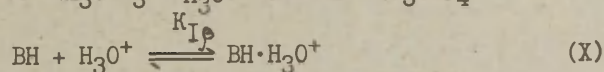
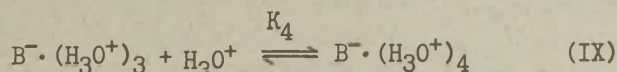
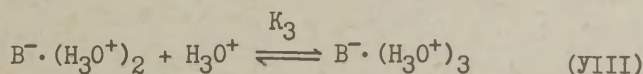
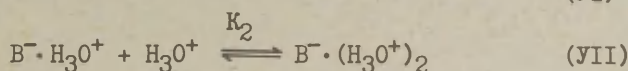
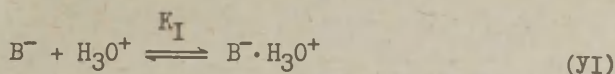
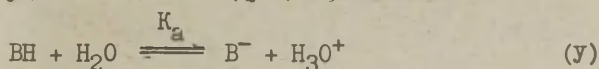
Значение $pK_a = -0,56 \pm 0,03$, полученное нами, незначительно отличается от аддитивной величины ($pK_a^{\text{адд.}} = -0,92$), однако не совпадает с ним в пределах погрешностей.

Б. Пикриновая и 2,4,6-тринитробензойная кислоты

В работе⁷ было показано, что нитрогруппа также способна участвовать в равновесии комплексообразования с гидратированным протоном. Это следует учесть при сравнении спектрофотометрических и кондуктометрических данных.

Обозначим пикриновую и 2,4,6-тринитробензойную кислоты, содержащие 3 нитрогруппы и одну, способную к диссоциа-

ции кислотную группу буквой ВН. Тогда в растворе кислоты должны существоваться следующие равновесия:



с константами равновесия:

$$K_a = \frac{[\text{В}^-] a_{\text{Н}_3\text{О}^+}}{[\text{ВН}] a_{\text{Н}_2\text{О}}} \quad (\text{I2})$$

$$K_I = \frac{[\text{В}^-] a_{\text{Н}_3\text{О}^+}}{[\text{В}^- \cdot \text{Н}_3\text{О}^+] a_{\text{Н}_3\text{О}^+}} \quad (\text{I3})$$

$$K_2 = \frac{[\text{В}^- \cdot \text{Н}_3\text{О}^+] a_{\text{Н}_3\text{О}^+}}{[\text{В}^- \cdot (\text{Н}_3\text{О}^+)_2] a_{\text{Н}_3\text{О}^+}} \quad (\text{I4})$$

$$K_3 = \frac{[\text{В}^- \cdot (\text{Н}_3\text{О}^+)_2] a_{\text{Н}_3\text{О}^+}}{[\text{В}^- \cdot (\text{Н}_3\text{О}^+)_3] a_{\text{Н}_3\text{О}^+}} \quad (\text{I5})$$

$$K_4 = \frac{[\text{В}^- \cdot (\text{Н}_3\text{О}^+)_3] a_{\text{Н}_3\text{О}^+}}{[\text{В}^- \cdot (\text{Н}_3\text{О}^+)_4] a_{\text{Н}_3\text{О}^+}} \quad (\text{I6})$$

$$K_{I\beta} = \frac{[BH]a_{H_3O^+}}{[BH \cdot H_3O^+]} \quad (I7)$$

$$K_{2\beta} = \frac{[EH \cdot H_3O^+]a_{H_3O^+}}{[BH \cdot (H_3O^+)_2]} \quad (I8)$$

$$K_{3\beta} = \frac{[BH \cdot (H_3O^+)_2]a_{H_3O^+}}{[BH \cdot (H_3O^+)_3]} \quad (I9)$$

Допуская, что комплексообразование с протоном не изменяет коэффициенты экстинкций анионной и неионизованной формы кислот, спектрофотометрическое индикаторное отношение

$$I_{Sp} \text{ (I) для них определяется как}$$

$$I_{Sp} = \frac{[B^-] + [B^- \cdot H_3O^+] + [B^- \cdot (H_3O^+)_2] + [B^- \cdot (H_3O^+)_3] + [B^- \cdot (H_3O^+)_4]}{[BH] + [BH \cdot H_3O^+] + [BH \cdot (H_3O^+)_2] + [BH \cdot (H_3O^+)_3]} \quad (20)$$

Кондуктометрическая величина γ (2) имеет следующее содержание:

$$\begin{aligned} \gamma = & (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{B^-})[B^-] + (\lambda_{B^- \cdot (H_3O^+)_2} - \lambda_{H_3O^+})[B^- \cdot (H_3O^+)_2] + \\ & + [BH \cdot H_3O^+] + (\lambda_{B^- \cdot (H_3O^+)_3} - 2\lambda_{H_3O^+})[B^- \cdot (H_3O^+)_3] + \\ & + [BH \cdot (H_3O^+)_2] + (\lambda_{B^- \cdot (H_3O^+)_4} - 3\lambda_{H_3O^+})[B^- \cdot (H_3O^+)_4] + \\ & + [BH \cdot (H_3O^+)_3]; \end{aligned} \quad (20^a)$$

Принято (см.⁹), что $\lambda_{B^- \cdot (H_3O^+)_2} = \lambda_{BH \cdot H_2O}$ и т.д., так как соответствующие комплексы обладают примерно одинаковыми размерами.

Преобразуем выражение для I_{Sp} (20), используя определения (I2 - I9)

$$I_{Sp} = \frac{[B^-](1 + \frac{a_{H_3O^+}}{K_1} + \frac{a_{H_3O^+}^2}{K_1 K_2} + \frac{a_{H_3O^+}^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{a_{H_3O^+}^4}{K_1 K_2 K_3 K_4})}{[BH](1 + \frac{a_{H_3O^+}}{K_{1\beta}} + \frac{a_{H_3O^+}^2}{K_{1\beta} K_{2\beta}} + \frac{a_{H_3O^+}^3}{K_{1\beta} K_{2\beta} K_{3\beta}})} \quad (21)$$

ИЛИ

$$\frac{I_{Sp} a_{H_3O^+}}{K_a a_{H_2O}} = \frac{1 + \frac{a_{H_3O^+}^2}{K_1} + \frac{a_{H_3O^+}^3}{K_1 K_2} + \frac{a_{H_3O^+}^4}{K_1 K_2 K_3} + \frac{a_{H_3O^+}^5}{K_1 K_2 K_3 K_4}}{1 + \frac{a_{H_3O^+}}{K_{1\beta}} + \frac{a_{H_3O^+}^2}{K_{1\beta} K_{2\beta}} + \frac{a_{H_3O^+}^3}{K_{1\beta} K_{2\beta} K_{3\beta}}} \quad (22)$$

Индивидуальное определение констант K из этого уравнения связано с большими трудностями (8 параметров). Поэтому разумно использовать некоторые дополнительные допущения и ограничения. Ограничимся рассмотрением лишь умеренно концентрированных растворов серной кислоты (не более 20% по весу). Как видно из табл. I, охватываемый интервал изменения величины I_{Sp} тем не менее достаточно широк. В таких растворах можно пренебречь равновесиями (IX) и (XII), так как константы соответствующих равновесий должны быть сравнимы с константой $K_{3\beta}$ для 1,3,5-тринитробензола ($pK_{3\beta}^{TНБ} = -2,93^7$), и образование частиц $TНБ \cdot 3H_3O^+$ можно пренебречь.

Следовательно, данные можно обработать в виде

$$\frac{I_{Sp}}{a_{H_2O}} \left(a_{H_3O^+} + \frac{a_{H_3O^+}^2}{K_{1\beta}} + \frac{a_{H_3O^+}^3}{K_{1\beta} K_{2\beta}} \right) = K_a + \frac{K_a}{K_1} \left(a_{H_3O^+} + \frac{a_{H_3O^+}^2}{K_2} + \frac{a_{H_3O^+}^3}{K_2 K_3} \right) \quad (23)$$

Принимаем, что $K_{1\beta}$ и $K_{2\beta}$ равны, соответственно, первой и второй константе диссоциации при протонизации 1,3,5-тринитробензола (данная реакционная серия мало чувствительна к эффектам заместителей⁷): $K_{1\beta} = 3,32$ $K_{2\beta} = 31,5^7$. В первом приближении примем также, что $K_2 = K_{1\beta}$, $K_3 = K_{2\beta}$. Теперь могут быть вычислены численные значения величин в скобках в левой и правой частях уравнения (23). Как видно из табл. 4 для пикриновой и 2,4,6-тринитробензойной кислот, соответственно, величина $(I_{Sp}/a_{H_2O})(a_{H_3O^+} + a_{H_3O^+}^2/K_{1\beta} + a_{H_3O^+}^3/K_{1\beta} \cdot K_{2\beta})$ остается для обеих кислот постоянной в диапазоне концентраций серной кислоты от 0 до 20% (по весу), (т.е. $K_I \gg K_a$) и численно равна константе диссоциаций K_a (см. уравнение (24)).

Таблица 4

Вычисление значений K_a для пикриновой и 2,4,6-тринитробензойной кислот, с использованием постоянства левой части уравнения 23.

$$X = I_{Sp} / a_{H_2O} (h_p + h_p^2 / 3,32 + h_p^3 / 104,5); h_p = [H_3O^+] / a_{H_2O}^2$$

Пикриновая кислота		2,4,6-Тринитробензойная кислота	
% H_2SO_4	X	% H_2SO_4	X
2,43	1,19	2,43	1,45
4,20	1,36	3,42	1,45
5,93	1,23	5,93	1,43
6,50	1,24	6,62	1,49
7,63	1,22	7,65	1,30
8,75	1,26	9,82	1,53
9,84	1,29	11,50	1,29
11,96	1,31	13,10	1,40
14,05	1,17	16,25	1,61
17,14	1,05	19,02	1,41
$K_a = 1,25 \pm 0,06$		$K_a = 1,47 \pm 0,09$	

Нужно отметить, что получение этого результата не зависит от допущений $K_2 = K_{I_p}$ и $K_3 = K_{2_p}$, так как правая часть уравнения (24) постоянна, независимо от величины в скобках первой части.

Полученные значения pK_a для пикриновой ($pK_a = -0,10 \pm 0,02$) и 2,4,6-тринитробензойной кислот ($pK_a = -0,17 \pm 0,03$) несколько более отрицательны, чем величины из работ^{4,10}.

Соотношение $\frac{K_a}{K_I} \approx 0$, т.е. $K_I \gg K_a$, указывает на то,

что в исследованном интервале концентраций H_2SO_4 равновесием (VI) (следовательно, также равновесиями (VII - IX)) можно пренебрегать. При верности сделанных допущений это означает, что диссоциация этих кислот идет по Бренстедовской схеме, а только неионизованная форма кислоты образует комплексы с H_3O^+ .

Можно показать, что обработка кондуктометрических данных приводит к такому же результату.

Учитывая равновесия (Y, X - XII) с константами равновесия (12, 17 - 19) из уравнения (20^a), после несложных преобразований, можно получить следующую формулу

$$K_a = \frac{y a_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{(\lambda_2 + y) a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{K_{1\beta}} + \frac{(\lambda_3 + y) a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{K_{1\beta} K_{2\beta}}}{(\lambda_1 - y) a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (24)$$

где $\lambda_1 = \lambda_{\text{B}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$, $\lambda_2 = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{BH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$, $\lambda_3 = 2\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{BH} \cdot (\text{H}_3\text{O}^+)_2}$.

Используя данные из дифференциально-кондуктометрических кривых при концентрациях H_2SO_4 до 20% (по весу), величина K_a остается практически постоянной. Для пикриновой кислоты ($\lambda_1 = 384$, значения $\lambda_2 = 270$ и $\lambda_3 = 575$ оценены исходя из работы⁹)

$$K_a = 1,212 \pm 0,117$$

для 2,4,6-тринитробензойной кислоты ($\lambda_1 = 368$, $\lambda_2 = 275$, $\lambda_3 = 580$, см.⁹):

$$K_a = 1,372 \pm 0,128$$

Эти величины K_a в пределах ошибок не различимы от соответствующих спектрофотометрических значений. Такое согласие между результатами, полученными с использованием двух независимых экспериментальных методик, говорит в пользу достоверности приведенных величин pK_a и правомочности сделанных при этом допущений.

Л и т е р а т у р а.

1. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967, стр.109.
2. В.А.Пальм, Т.Юриаадо, Реакц.способн.орг.соед., 7, (24), 449 (1970).
3. Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis, VEB Deutschen Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962.
4. M.M.Davis, M.Paabo, J.Res.Natl.Bur.Stand., 67 A, 241 (1963).
5. Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960).
6. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц.способн.орг.соед., 3, 101 (1966).
7. М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орг.соед., 10, (35), 307 (1973).
8. O.D.Bonner, H.B.Flora, H.W.Aitken, J.Phys.Chem., 75, 2492 (1971).
9. М.М.Карельсон, Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 10, (35), 163 (1973).
10. J.F.J.Dippy, S.R.S.Hughes, J.W.Laxton, J.Chem.Soc., 1956. 2995.

О СООТНОШЕНИИ ИЗОМЕРНЫХ АЛЬДЕГИДОВ В ПРОДУКТАХ
ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

Т.Е. Жесно, А.А. Полянов

Всесоюзный научно-исследовательский институт
нефтехимических процессов, Ленинград.

Поступило 8 июня 1974 г.

Исследована кинетика гидроформилирования изобутена. Определены параметры активации реакций образования 3-метилбутанала, 2,2-диметилпропанала и изобутена. На основании анализа экспериментальных и литературных данных отмечена антибатность изменения селективности и реакционной способности системы в процессах гидроформилирования олефинов.

Известно, что наиболее распространенным способом получения альдегидов из олефинов является гомогенное гидроформилирование последних при повышенной температуре ($100-200^{\circ}$) и давлениях CO и H_2 100-300 атм в присутствии карбониллов кобальта. Первые работы по изучению реакции гидроформилирования изобутена проводились с целью определения принципиальной возможности получения продуктов неопентильного строения. Позднее появились сообщения о соотношении получаемых изомерных альдегидов и факторах, влияющих на выход пивалевого альдегида 1-3. Механизм реакций гидроформилирования олефинов достаточно хорошо изучен. Скорость реакции имеет первый порядок по олефину и катализатору 2,4. Однако, вопрос о соотношении изомеров в реакциях гидроформилирования до сих пор остается дискуссионным. Представлялось интересным провести количественное изучение температурной зависимости констант скорости параллельных реакций образования альдегидов различного строения и рассмотреть вопрос о соотношении этих изомеров.

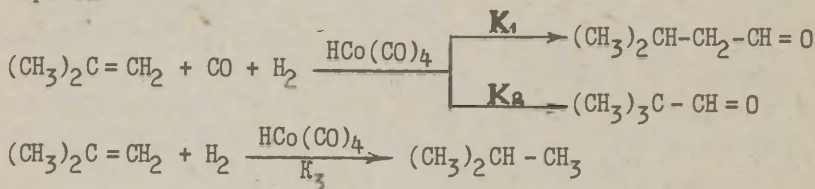
Экспериментальная часть

Опыты проводились в реакторе идеального перемешивания под давлением синтез-газа ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) 300 атм с отбором проб из газовой и жидкой фаз. Катализатор $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ предварительно готовился в растворе толуол. Иницирование реакции осуществлялось дозированием в реактор порции олефина. Анализ жидкой фазы осуществлялся методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ДХМ-7А с детектором по теплопроводности и с программированием температуры на колонках длиной 4 м. В качестве сорбента был использован сополимер стирола и дивинил бензола (ДВБ) с содержанием ДВБ 40% и удельной поверхностью 200 м²/г. Анализ газа проводился избирательным поглощением отдельных компонентов смеси: CO_2 , O_2 , CO , C_4H_8 . Изобутан определялся методом ГЖХ на приборе ХД-4.

Обсуждение результатов

С помощью вышеизложенной методики были получены зависимости концентраций изобутилена, изовалерианового и триметил-укусного альдегидов и изобутана от времени при разных температурах (рис.1).

Схему исследуемых реакций можно представить следующим образом:



При постоянных концентрациях синтез-газа и катализатора этой схеме соответствует система кинетических уравнений первого порядка.

Дифференциальными методами анализа экспериментальных данных были вычислены значения кинетических констант скоростей реакций. Обработка зависимости констант скорости указанных реакций от температуры методом наименьших квадратов позволила вычислить значения параметров уравнения Аррениуса:

$$\ln K_1 = (21,0 \pm 1,8) - (20000 \pm 2000)/RT ;$$

$$\ln K_2 = (22,2 \pm 2,0) - (24000 \pm 2000)/RT ;$$

$$\ln K_3 = (30,0 \pm 3,0) - (30000 \pm 2000)/RT ;$$

где: K_1, K_2, K_3 — константы скорости соответствующих реакций в мин.⁻¹.

При исследовании гидроформилирования несимметричных олефинов интересной проблемой является соотношение образующихся изомерных альдегидов. Опыт показывает, что преимущественно получают прямоцепочные альдегиды, образующиеся против правила Марковникова. Однако, доля разветвленного изомера колеблется в зависимости от условий реакции. Как уже отмечалось в работах ^{2,5}, наиболее существенным фактором, влияющим на соотношение изомерных продуктов, является температура реакции. Причем, повышение температуры способствует образованию более разветвленных структур. На рис.2 представлена зависимость соотношения образующихся изомерных альдегидов от температуры. Там же представлены данные Вендера ¹ и Кнаппа ². Таким образом, с уменьшением температуры и соответственно с уменьшением активности системы, селективность ее по отношению к менее разветвленным изомерам альдегидов увеличивается. Об этом же свидетельствует и соотношение энергий активации.

Обратимся к литературным данным по влиянию структуры натализитического комплекса на рассматриваемую селективность процесса. Если сравнить селективность на нобониле нобальта с селективностью на нобонилфосфиновом комплексе нобальта, т.е. при введении сильного σ -донорного лиганда в координационную сферу, то можно заметить, что $HCo(CO)_3PR_3$ "работает" более селективно, давая почти нацело прямоцепочный изомер против правила Марковникова, по сравнению с $HCo(CO)_4$, с использованием которого получается 20-40% разветвленного изомера. При этом активность последнего приблизительно в 200 раз выше нобальтфосфинового натализатора ⁶.

Такое сопоставление активности и селективности в реакциях гидроформилирования, скорость определяющей стадией которых является электрофильное присоединение (замещение) натализатора в олефину с образованием π -комплекса и последующей

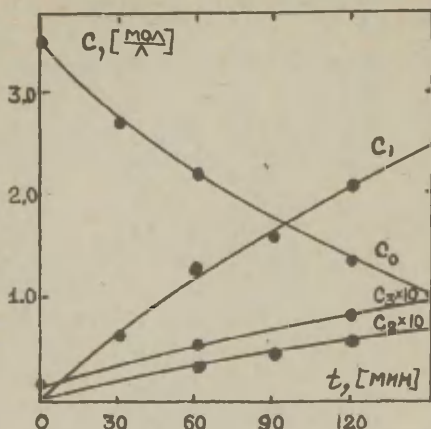


Рис.1. Сравнение экспериментальных данных (точки) с расчетными для превращения изобутилена (C_0) в 3-метилбутаналь (C_1), 2,2-диметилпропаналь (C_2) и изобутан (C_3). Условия опыта: $T = 115^\circ\text{C}$, $C_0 = 0,1\%$ вес., давление синтез-газа ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) 300 атм.

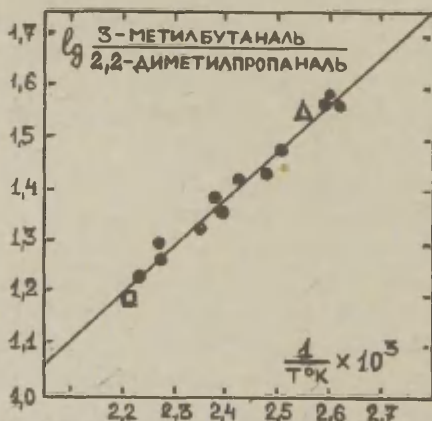


Рис.2. Зависимость логарифма отношения концентраций 3-метилбутанала и 2,2-диметилпропаналя от обратной температуры. ● - экспериментальные данные; Δ - данные Вендера I; \square - данные Кнаппа 2.

изомеризацией его в σ -комплекс, позволяет провести аналогию с реакциями электрофильного замещения в ароматическом ядре, которые осуществляются также через образование π -комплекса и превращение его в истинное промежуточное соединение σ -комплекс. Для реакций электрофильного замещения хорошо известно эмпирическое правило Брауна ⁷, определяющее соотношение между активностью системы и ее селективностью: "чем больше активность реагента, тем меньше его селективность". Основываясь на современных теоретических представлениях, можно полагать, что селективность в реакциях электрофильного ароматического замещения тем выше, чем более переходное состояние, определяющее скорость реакции, подобно σ -комплексу, в котором степень образования новой связи наибольшая.

Таким образом, в реакциях гидроформилирования олефинов на гидрокарбонилхромобальта, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ образует, по-видимому, "раннее" переходное состояние, более подобное π -комплексу, в котором степень образования связи не высокая, поэтому он быстро и неселективно превращается в σ -комплекс, тогда как хромобальтфосфиновый комплекс образует более "позднее" переходное состояние (ближе к σ -комплексу), в котором степень образования связи велика и поэтому он предъявляет большие требования к электронному распределению в реагентах. Принимая во внимание, что менее активный (более селективный) гидрокарбонил дает почти нацело продукт присоединения против правила Марковникова, можно сделать вывод, что в переходном состоянии гидрокарбонилы поляризуются преимущественно по типу $\text{H}^{\delta-}(\text{Co}/\text{CO}/\text{X})^{\delta+}$, где $\text{X} = \text{CO}, \text{PR}_3$.

Литература

1. J. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5760 (1955); **78**, 5401 (1956).
2. J. E. Knapp, N. R. Cox, W. R. Pilvett, *Chim. Eng. Prog.*, **62**, 4 (1966).
3. Сб. "Карбонилирование ненасыщенных углеводородов", издательство "Химия", Л., 75 (1968).
4. Д. М. Рудновский, А. Г. Трифель, В. С. Драгунская, Труды ВНИИ Химгаз, вып. 5, 76 (1951).
5. C. W. Bird, *Chem. Revs.*, **62**, 283 (1962).
6. L. Slaugh, *J. Organomet. Chem.*, **13**, 469 (1968).
7. H. C. Brown, C. W. McGarry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2300 (1955)

НОВАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

(Предварительное сообщение)

В.А.Пальм, М.М.Карельсон

Тартуский государственный университет, кафедра органической химии, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 11 мая 1974 г.

Предложена новая модель для растворов электролитов, позволяющая во всем интервале концентрации количественно описать эквивалентную электропроводность водных растворов электролитов разного валентного типа.

Решение разных проблем, связанных с механизмами реакции и реакционной способностью органических соединений, не может быть реализовано без привлечения некоторых фундаментальных положений из области теории растворов сильных электролитов. Известно¹⁻³, что при этом возникает настоятельная необходимость конкретного учета ионной ассоциации. Классические представления, основанные на модели ионной атмосферы Милнера-Дебая-Гюккеля часто мало пригодны для этой цели. К тому же они бессильны количественно интерпретировать разные свойства растворов уже весьма умеренных концентраций⁴⁻⁹.

В работе Челеда¹⁰ описана универсальная эмпирическая зависимость для электропроводности относительно концентрированных растворов сильных электролитов. Эта зависимость имеет вид:

$$\lambda = \lambda_0 e^{-2,3V''c} \quad \text{или} \quad (I)$$

$$\lg \lambda = \lg \lambda_0 - V''c, \quad (I a)$$

где λ – эквивалентная электропроводность раствора электролита, c – концентрация электролита в г-экв/л, λ_0 и V'' – постоянные, характеризующие данный электролит при данной температуре.

Этому уравнению можно придать простую физическую интерпретацию. Постулируем, что для любой пары ионов противоположного заряда в растворе бинарного электролита имеется постоянная, не зависящая от общей концентрации электролита, вероятность P находится в проводящем ток состоянии, а проводимость (λ_0) ионов в этом состоянии также не зависит от концентрации электролита.

В случае соблюдения этих предпосылок электропроводность раствора дается соотношением:

$$\lambda = \lambda_0 P^{N_A c} \quad (2),$$

где N_A – число Авогадро, c – концентрация электролита. Уравнения (I) и (2) математически идентичны ($e^{-2,3V''c} = P^{N_A c}$). Проведенная нами статистическая обработка для водных растворов 50 электролитов разного валентного типа при разных температурах подтверждает весьма точное соблюдение уравнения Челеда. Во всех случаях коэффициент корреляций $r > 0,99$, а стандартное отклонение s составляет 1 – 4% от диапазона изменения измеряемой величины (λ). Обработка проведена в диапазоне концентраций, где статистически не обнаруживаются систематические отклонения от регрессионной прямой, полученной исходя из данных для более концентрированной области. Такие отклонения в сторону повышения значений λ обнаруживаются при переходе к большим разбавлениям (см. рис. I).

В рамках предложенной выше трактовки, это свидетельствует либо о том, что либо в этих условиях соотношение проводящих и непроводящих частиц не определяется указанным вероятностным законом, либо подвижности отдельных ионов изменяются.

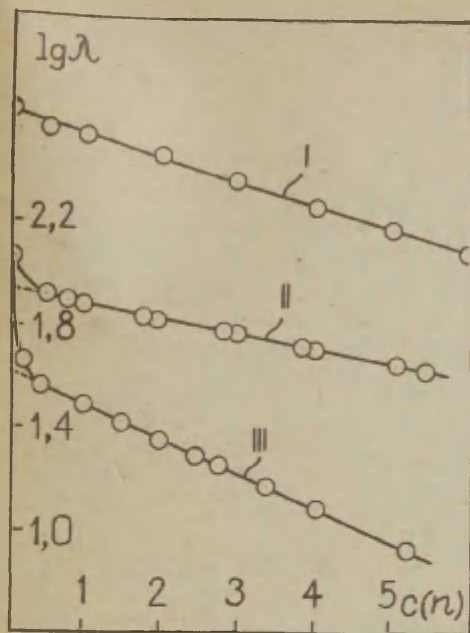


Рис. I.
Эквивалентные электро-
проводности некоторых
электролитов, представ-
ленные в координатах
закона Челеда.

I - HClO_4 , 25°C
II - NaCl , 18°C
III - MgSO_4 , 18°C

Важно отметить, что в той области разбавлений, где наблюдаются отклонения от закона Челеда, вычисленная (экстраполированная) в соответствии с последним доля пар ионов в проводящем состоянии приближается к единице ($> 0,99$).

Отклонения экспериментальных значений λ от определяемой уравнением (Ia) прямой удастся количественно интерпретировать исходя из предположения, что в области соблюдения закона Челеда большая часть электролитов ассоциирована и что в области разбавленных растворов, где наблюдаются отклонения от этого закона, ионные ассоциаты представлены только ионными парами.

В таком случае отклонения от закона Челеда можно интерпретировать как результат диссоциации таких ионных пар: подвижность свободных ионов больше, чем для ионов в составе ионной пары в проводящем состоянии, что и приводит к указанным положительным отклонениям от закона Челеда. Сте-

пень диссоциации ионных пар дается тогда соотношением

$$\alpha = \frac{\Delta \lambda}{\Delta \lambda_{\infty}} \quad (3)$$

где $\Delta \lambda = \lambda - \lambda_{\chi}$; $\Delta \lambda_{\infty} = \lambda_{\infty} - \lambda_{\chi}$; λ - эквивалентная электропроводность данного раствора, λ_{χ} - эквивалентная электропроводность данного раствора, вычисленная исходя из зависимости (I) для концентрированных растворов, λ_{∞} - предельная эквивалентная электропроводность для данного электролита.

Если указанная модель соответствует истине, а коэффициенты активности и подвижности свободных ионов не зависят от концентрации электролита, то следует ожидать соблюдения закона разбавления Оствальда ($K = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$). Учитывая выражение (3) для α , это эквивалентно соблюдению линейности в координатах $\Delta \lambda^2 c$ и $\Delta \lambda$:

$$\Delta \lambda^2 c = K \Delta \lambda_{\infty}^2 - K \Delta \lambda_{\infty} \Delta \lambda \quad (4)$$

Проведенная нами статистическая проверка показала, что такая линейность действительно соблюдается с хорошей точностью ($r > 0,99$, s составляет 1-5% от величины $\Delta \lambda^2 c$) для водных растворов 47 электролитов. Полученные при этом значения констант диссоциации ионных пар $K(pK)$ значительно отличаются от значений, полученных методами Фуосса^{II} или Шедловского^{I2}, что неудивительно, поскольку само определение ассоциатов ионных пар иное.

Соответствующие величинам K значения свободных энергий образования ионных пар ΔF описываются следующей единой для 1:1, 1:2, 2:1 и 2:2 электролитов зависимостью:

$$\begin{aligned} -2,3RTpK = \Delta F = & -(1,60 \pm 0,05) + \frac{331z_a z_k}{\varepsilon(r_a + r_k)} - \\ & - (0,00475 \pm 0,0011) \Delta H^{\circ}_{\text{сольв.}} \end{aligned} \quad (5)$$

где z_a и z_k - зарядности аниона и катиона соответственно, r_a и r_k - их кристаллографические радиусы^{I3, I4}, ε - макроскопическая диэлектрическая проницаемость растворителя (воды) при данной температуре^{I5}, $\Delta H^{\circ}_{\text{сольв.}}$ - суммарная энтальпия гидратации для ионов, образующих ионную пару.

Следовательно, для количественного описания полученные

значения pK для 47 электролитов достаточно ввести дополнительно только два эмпирических параметра, если учесть электростатическое взаимодействие в ионной паре (второй член в правой части уравнения (5)). Последний член в уравнении (5) может быть отождествлен с энергией десольватации ионов, неизбежной при образовании ионной пары. Оказывается, что эта энергия пропорциональна величине $\Delta H_{\text{сольв.}}^0$, составляя от последней $0,47 \pm 0,01\%$.

Применимость предложенной модели для описания электропроводности водных растворов сильных электролитов дает основание сделать следующие выводы:

1. Водные растворы сильных электролитов содержат равновесную смесь свободных ионов и ионных агрегатов, которые в промежутке концентраций, где кондуктометрически еще детектируются свободные ионы, представлены практически только ионными парами. Начиная с весьма умеренных концентраций большая часть электролита присутствует в растворе в виде ионных ассоциатов.

2. Ионные ассоциаты (пары) существуют в двух состояниях, одно из которых способно участвовать в электропроводности. Относительная доля ионных пар, присутствующих в электропроводности, количественно описывается простым вероятностным законом.

3. Коэффициенты активности и подвижности свободных ионов не зависят от общей концентрации электролита.

Более подробное изложение результатов обработки кондуктометрических данных будет опубликовано особо.

Л и т е р а т у р а.

1. V.K.LaMer, Chem.Rev., 10, 179 (1932).
2. C.W.Davies, Ionic Association, Butterworths, London and Washington, D.C., 1962.
3. В.А.Пальм, В.М.Нуммерт, Т.О.Пюсса, И.А.Кошпель, М.М.Карельсон, Реакц.способн.орг.соед., 10, №1(35), 223 (1973).

4. Э.А.Мелвин-Хьюс, Физическая химия, т.2, изд. ИЛ, М., 1962, стр. 796.
5. Н.А.Измайлов, Электрохимия растворов, "Химия", М., 1966, стр.III.
6. R.M.Fuoss, L.Onsager, J.Phys.Chem., 61, 668 (1957).
7. J.C.Rasalah, J.Solut.Chem., 2, 301 (1973).
8. D.P.Sidebottom, M.Spiro, J.Chem.Soc.Farad.Trans. I, 69, 1287 (1973).
9. H.L.Friedman, in: Chemical Physics of Ionic Solutions, J.Wiley, New York-London-Sidney, 1966, p.515.
10. J.Čeleda, Sbornik Vysoke Školy Chem.-Technol., Praha, B11, 5 (1967).
11. H.M.Fuoss, J.Am.Chem.Soc., 80, 5059 (1958).
12. T.Shedlovsky, J.Franklin Inst., 225 (1938).
13. В.Гольдшмидт, в сб. Основные идеи геохимии, т.1, Гостехтеориздат, 1933, стр.75.
14. К.Б.Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, изд. АН СССР, 1951.
15. Р.Робинсон, Р.Стоке, Растворы электролитов, изд. ИЛ, М., 1963, стр. 529.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том XI. Вып. I (39)

Июнь 1974

На русском языке

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Кликколи, 18.

Ответственный редактор В. Пальм

Сдано в печать 31. 07. 1974 г. Бумага печатная № 2,
30x42. 1/4. Печ. листов 16,75 (условных 15,58). Учетно-
издат. листов 13,0. Тираж 350. Зак. № 870. МВ 07518.

Ротапринт ТТУ. ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсони, 14.

Цена 1 руб.

I py6.